

KLEBER LANIGRA GUIMARÃES

**APLICAÇÃO DO MÉTODO “ZETA-SORPTION” PARA AVALIAÇÃO
DO EFEITO DO pH E DA TEMPERATURA SOBRE A EFICIÊNCIA
DE ADSORÇÃO DO SISTEMA PA-NH₄ / Al₂O₃**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

SÃO PAULO

2003

014



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 11 dias do mês de julho de 2003, às 14:00 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Douglas Gouvêa, orientador do candidato, Fernando dos Santos Ortega e Laurindo de Salles Leal Filho, iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do(a) Sr(a) **KLEBER LANIGRA GUIMARÃES**.

Título da Dissertação: "APLICAÇÃO DO MÉTODO "ZETA-SORPTION" PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH E DA TEMPERATURA SOBRE A EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO DO SISTEMA PA-NH₄/AL₂O₃".

Concluída a argüição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado o(a) candidato(a):

Prof.Dr. Douglas Gouvêa (*aprovado*)

Prof.Dr. Fernando dos Santos Ortega..... (*aprovado*)

Prof.Dr. Laurindo de Salles Leal Filho..... (*APROVADO*)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 11 de julho de 2003.

A COMISSÃO JULGADORA

Secretária: Elisabete Ap^a F.S.Ramos *Elisabete Ramos*
 Obs: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da argüição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato aprovado ou reprovado.

Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 18/08/03.

78p.

KLEBER LANIGRA GUIMARÃES

**APLICAÇÃO DO MÉTODO “ZETA-SORPTION” PARA AVALIAÇÃO
DO EFEITO DO pH E DA TEMPERATURA SOBRE A EFICIÊNCIA
DE ADSORÇÃO DO SISTEMA PA-NH₄ / Al₂O₃**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador:
Prof. Dr. Douglas Gouvêa

SÃO PAULO

2003

**“Algo só é impossível até que alguém
duvide e acabe provando o contrário.”**

- Albert Einstein -

Agradecimentos

Seria injusto se o meu primeiro agradecimento não fosse especialmente dedicado aos meus pais -*Jeanette Lanigra Guimarães e Wilson José Guimarães*- que, incansável e repetidamente, buscaram demonstrar a importância e a necessidade dos estudos para se alcançar o sucesso profissional e acima de tudo o desenvolvimento pessoal. Gostaria também de agradecer-los pela liberdade de escolha que me foi oferecida e pelo constante apoio demonstrado com relação às decisões tomadas. Agradeço pela oportunidade de representar motivo de orgulho para aqueles que acreditaram em mim e indubitavelmente não mediram esforços para me ajudar durante esta longa e promissora jornada.

Gostaria também de agradecer à *Flávia Christina de Campos*, minha namorada, pela contribuição dada no que se refere ao entendimento de que a vida, com o passar dos anos, nos impõem uma série de responsabilidades e que o amadurecimento torna-se imprescindível.

Um ambiente de trabalho saudável é essencial para o desenvolvimento e o sucesso de qualquer projeto. A oportunidade de integrar o grupo de pesquisas do Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) e a possibilidade de desenvolver trabalhos em conjunto com profissionais como *Ricardo Hauch Ribeiro de Castro, Paulo Jorge Brazão Marcos, Sílvio Luiz Miranda Brito, Eduardo Kiyoshi Sakamoto, Gilberto José Pereira, Fausto Mori Viana, Bruno Bastos da Silva Murad e Maria del Pilar Hidalgo* certamente merecem agradecimento.

A conclusão e o alcance dos objetivos desejados não seriam possíveis sem a contribuição de *Douglas Gouvêa*, meu orientador, que demonstrou de maneira bem clara que a confiança e a objetividade são características essenciais ao profissional atuante na área de pesquisa. O despertar da curiosidade científica e o reconhecimento do esforço e valorização do trabalho desenvolvido também merecem agradecimento. Agradeço, de forma sincera, a oportunidade de ter encontrado um verdadeiro amigo!

Aproveito também para agradecer a todos que indiretamente tenham contribuído para a realização e a finalização do trabalho em questão...

RESUMO

A estabilidade e o comportamento reológico de suspensões concentradas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizadas com poliacrilato de amônio (PA-NH₄) em meio aquoso foram avaliados em diferentes condições de pH e temperatura.

Uma metodologia experimental, intitulada no presente trabalho como método “*zeta-sorption*”, foi proposta como alternativa à rotinas convencionalmente adotadas para avaliação da eficiência de adsorção do dispersante. De acordo com a proposta elaborada, curvas de $\zeta = f(C_L)$ representam a única fonte de informação necessária para construção de isotermas de adsorção desde que satisfeitos os critérios de aplicabilidade do método.

A potencialidade e a funcionalidade do método “*zeta-sorption*” foram testadas através da avaliação do efeito de fatores como pH e temperatura sobre a eficiência de adsorção. A confiabilidade dos resultados obtidos foi comprovada por meio de comparação à resultados sustentados na literatura.

Uma análise crítica detalhada dos procedimentos experimentais envolvidos em rotinas convencionais permitiu a identificação de fontes de erro em potencial que podem invalidar os dados de adsorção apresentados devido à incapacidade de representação de situações práticas reais.

ABSTRACT

The stability and the rheological behavior of highly concentrated aqueous α - Al_2O_3 suspensions containing ammonium polyacrylate (shorten as PA-NH₄) as dispersant were studied at different pH and temperature conditions.

An innovative experimental methodology, referred to as “*zeta-sorption*” method, was proposed as an alternative to conventional routines normally employed to evaluate the adsorption efficiency of the dispersant. Once the criteria of applicability of the method are fulfilled, it was proposed that $\zeta = f(C_L)$ curves represent the only necessary source of information for determining the adsorption data.

The potentiality of the “*zeta-sorption*” method was tested when evaluating the pH and temperature dependence on the adsorption efficiency of the system. The reliability of the experimentally determined data was checked by comparison with results presented on previously published works.

A detailed and critical analysis of the experimental procedures commonly employed on conventional routines allowed the identification of possible sources of errors that may invalid the adsorption data since real practical situations cannot be well represented.

Sumário

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. CONCEITO DE DISPERSÃO APLICADO AO SETOR DE PROCESSAMENTO CERÂMICO	4
2.2. A PRÁTICA DE COLAGEM EM BANDA - “TAPE-CASTING”	5
2.2.1. Generalidades, Aplicações e Potencialidade	5
2.2.2. Descrição do processo	7
2.2.3. Formulações utilizadas na preparação das dispersões	9
2.2.3.1. Solventes	10
2.2.3.2. Ligantes	11
2.2.3.3. Plastificantes	12
2.2.4. Estudo da viabilidade da utilização de formulações em meio aquoso.....	13
2.3. FUNDAMENTOS DE DISPERSÃO COLOIDAL	15
2.3.1. Desenvolvimento de Cargas Superficiais	15
2.3.2. Dupla Camada Elétrica.....	16
2.3.3. Mecanismos de Estabilização de Suspensões.....	19
2.3.4. Exemplo Prático de Dispersão – Suspensões Aquosas de Al ₂ O ₃ Estabilizadas com Poliacrilato de Amônio (PA-NH ₄)	22
2.3.5. Teoria da Estabilidade de Colóides Liofóbicos aplicada ao Mecanismo de Estabilização Eletro-estérico	24
2.4. FUNDAMENTOS DE REOLOGIA	28
2.4.1. Comportamento Reológico de Suspensões.....	28
2.4.2. Tipos de Comportamento Reológico (Causas e Efeitos).....	29
2.4.3. Principais Parâmetros que Afetam o Comportamento Reológico das Suspensões Cerâmicas	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	32
3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	34
3.2.1. Preparação das amostras.....	34

3.2.2.	Caracterização da distribuição superficial de cargas (Determinação do ponto isoelétrico pH_{pic}).....	35
3.2.3.	Avaliação do comportamento de dissociação do dispersante – Análise Titulométrica.....	36
3.2.4.	Isotermas de Adsorção.....	37
3.2.5.	Avaliação do efeito da centrifugação na determinação de isotermas de adsorção via rotina convencional.....	41
3.2.6.	Avaliação do comportamento reológico.....	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO SUPERFICIAL DE CARGAS (DETERMINAÇÃO DO PONTO ISOELÉTRICO).....	44
4.2.	EFEITO DO PH SOBRE O GRAU DE DISSOCIAÇÃO DO DISPERSANTE.....	45
4.3.	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO.....	48
4.3.1.	Verificação da aplicabilidade do método “zeta-sorption” em diferentes condições de pH.....	48
4.3.2.	Físico-química de superfície aplicada ao fenômeno de adsorção.....	50
4.3.3.	Método “zeta-sorption” vs. Métodos convencionais.....	51
4.3.4.	Influência do pH sobre a eficiência de adsorção.....	56
4.3.5.	Influência da temperatura sobre a eficiência de adsorção.....	60
4.4.	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	66
4.4.1.	Efeito do pH sobre o comportamento reológico de suspensões contendo diferentes carregamentos de sólido.....	66
4.4.2.	Efeito da temperatura sobre o comportamento reológico.....	68
5.	CONCLUSÕES	71
	ANEXO I.....	73
	LISTA DE REFERÊNCIAS.....	75

Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma esquemático da rota de processamento adotada na fabricação de substratos cerâmicos (adaptado da ref. 9).	8
Figura 2: Representação esquemática da dupla camada elétrica evidenciando a presença de múltiplos planos de adsorção em função da extensão de hidratação dos íons (adaptado da ref. 23).	19
Figura 3: Efeito da adsorção de moléculas determinantes de potencial na superfície da partícula sobre a queda de potencial na dupla camada elétrica em diferentes condições de pH (adaptado da ref. 26), onde (1)=plano de superfície, (2)=plano de carga e (3)=plano de Stern.....	21
Figura 4: Esquema representativo das unidades repetitivas (meros) da cadeia do poliacrilato de amônio (PA-NH ₄) ilustrando a reação de dissociação dos grupos carboxílicos em meio aquoso.	22
Figura 5: Esquema representativo da Energia Potencial Total de Interação em função da distância de separação entre as partículas para os casos dos mecanismos de estabilização (A) eletrostático, (B) estérico e (C) eletro-estérico (adaptado da ref. 17).	27
Figura 6: Comportamento básico de fluidos: (1) newtoniano, (2) de Bingham, (3) pseudoplástico, (4) pseudoplástico com tensão de escoamento, (5) dilatante, (6) dilatante com tensão de escoamento (adaptado da ref. 28)......	29
Figura 7: Representação esquemática da metodologia proposta para determinação de isotermas de adsorção a partir de curvas de potencial zeta em função da concentração de dispersante.....	39
Figura 8: Representação esquemática do ciclo de cisalhamento adotado para caracterização do comportamento reológico das suspensões analisadas.	42
Figura 9: Variação do potencial zeta em função do pH para diferentes condições de temperatura.....	44
Figura 10: Variação do pH de uma solução diluída de PA-NH ₄ (0,05 g/mL) em função da adição de HNO ₃ (0,1M).	46
Figura 11: Efeito do pH sobre a fração de grupos funcionais dissociados para o sal poliacrilato de amônio (peso molecular: ~3500 g/mol).	47
Figura 12: Valor absoluto da variação relativa do pH em função da concentração de dispersante (total ativo) adicionado.	49

Figura 13: Concentração de PA-NH ₄ adsorvido na superfície da alumina em função da concentração (total ativo) de dispersante. Comparativo entre os resultados obtidos via adoção de rotinas convencional (extraído da ref.5) e alternativa (“zeta-sorption”).....	52
Figura 14: Efeito do processo de centrifugação sobre o espectro de infravermelho de uma solução de PA-NH ₄ (15 mg/mL). Detalhe da região compreendendo os comprimentos de onda (λ) no intervalo de 8,48–9,62 μm	55
Figura 15: Variação do potencial zeta em função da concentração (total ativo) de dispersante para diferentes condições de pH. Tabela indicando os diferentes termos das linhas de tendência (polinomial) ajustadas.	57
Figura 16: Coeficiente de distribuição K_D em função da quantidade adsorvida para diferentes condições de pH. O gráfico mostra, em destaque, a região para a qual verifica-se coeficiente de distribuição tendendo a zero.	58
Figura 17: Concentração de PA-NH ₄ adsorvida na superfície da alumina em função da concentração remanescente em solução para diferentes valores de pH.	59
Figura 18: Variação do potencial zeta em função da concentração (total ativo) de dispersante para diferentes condições de temperatura e pH. Tabela indicando os diferentes termos das linhas de tendência (polinomial) ajustadas.....	61
Figura 19: Coeficiente de distribuição K_D em função da quantidade adsorvida para diferentes condições de temperatura e pH. O gráfico mostra, em destaque, a região para a qual verifica-se coeficiente de distribuição tendendo a zero.....	62
Figura 20: Concentração de PAA-NH ₄ adsorvido na superfície da alumina em função da concentração remanescente em solução para diferentes condições de temperatura e pH.	63
Figura 21: Variação do potencial zeta em função da concentração de dispersante para diferentes temperaturas. Tabela indicando os diferentes termos das linhas de tendência (polinomial) ajustadas.....	64
Figura 22: Concentração de PA-NH ₄ adsorvido na superfície da alumina em função da concentração (total ativo) de dispersante para diferentes temperaturas. Linha tracejada indica eficiência de adsorção máxima.....	65
Figura 23: Viscosidade aparente em função do pH para suspensões contendo concentração de dispersante fixa equivalente a 4,4 mg/g e diferentes frações volumétricas de sólido.	67
Figura 24: Correlação entre a viscosidade aparente e potencial zeta em função da concentração (total ativo) de dispersante para diferentes temperaturas.	69

Lista de tabelas

Tabela 1: Comparativo entre as diversas técnicas de conformação propostas como alternativas para fabricação de substratos cerâmicos (adaptado da ref. 9). h representa a espessura da fita cerâmica produzida	6
Tabela 2: Listagem das principais propriedades da carga cerâmica (material particulado) utilizada na preparação das suspensões.....	32
Tabela 3: Listagem das principais propriedades do dispersante utilizado na preparação das suspensões.....	33
Tabela 4: Seqüência experimental adotada para avaliar o efeito de diferentes variáveis (pH e temperatura) sobre a eficiência de adsorção do sistema PA-NH ₄ /alumina.	40
Tabela 5: Seqüência experimental adotada para avaliar o efeito de diferentes variáveis sobre o comportamento reológico de suspensões concentradas de alumina.....	43
Tabela 6: Listagem das propriedades das matérias-primas utilizadas para preparação das dispersões na ref. [5] consideradas relevantes na determinação da eficiência de adsorção. Valores apresentados entre parênteses fazem referência aos materiais utilizados no presente trabalho.	53
Tabela 7: Parâmetros utilizados para aplicação do modelo “Two-Surface” Langmuir. Resultados experimentais obtidos com auxílio das curvas apresentadas na Figura 16...	59
Tabela 8: Parâmetros utilizados para aplicação do modelo “Two-Surface” Langmuir. Resultados experimentais obtidos com auxílio das curvas apresentadas na Figura 19...	63
Tabela 9: Efeito da temperatura sobre a densidade (ρ), viscosidade (η), constante dielétrica (ϵ) e velocidade de propagação do som (c) para o solvente. Valores de pK_w (escala de molalidade) para diferentes temperaturas.	74

1. Introdução

A otimização de um determinado processo produtivo permite a elevação dos índices de produtividade e a redução dos custos envolvidos sendo mantida ou até mesmo aprimorada a qualidade do produto final. A elevada competitividade em determinados setores da indústria exige que as empresas invistam de forma contínua e maciça na pesquisa de alternativas que representem benefícios significativos. Tais benefícios podem ser caracterizados por lucro direto ou indireto. Exemplos ilustrativos da segunda categoria correspondem à diminuição do fator de risco oferecido aos trabalhadores, redução da necessidade de investimento e manutenção de maquinário, redução da mão-de-obra efetivamente necessária, entre outros.

Alteração e adaptação do processo produtivo em si, substituição ou modificação de algumas das propriedades das matérias-primas empregadas e ajuste dos fatores de controle do processo são algumas das opções a serem cuidadosamente analisadas quando da necessidade de adequação de um determinado processo às expectativas desejadas.

Considerando-se o caso particular do setor de processamento cerâmico assume-se que o campo referente à tecnologia de partículas seja o alvo principal para constante aprimoramento e evolução. A proposição de alternativas referentes às formulações utilizadas e o controle do grau de dispersão do sistema, além da identificação e o ajuste das variáveis de processo, representam os principais tópicos para pesquisa para o caso específico de processos produtivos que se utilizam de dispersões cerâmicas.

Formulações em meio aquoso destinadas à prática de colagem em banda em substituição à formulações utilizando solventes orgânicos apresentam-se como uma alternativa interessante devido a um aumento do fator de segurança para os empregados da empresa. Apesar de representar um benefício significativo no que se refere aos itens segurança e preservação do meio-ambiente, tal substituição pode representar a introdução de complicações adicionais no que se refere à garantia de qualidade do produto final. Pode também acarretar uma redução do índice de produtividade e como conseqüência comprometer a viabilidade e o interesse pelo processo produtivo em questão. Diversos trabalhos científicos^[1, 2, 3, 4] explorando a

possibilidade de utilização de formulações em meio aquoso para a realização de colagem em banda têm sido publicados.

A qualidade do produto cerâmico produzido e o atendimento rigoroso às especificações desejadas dependem primordialmente do estado de defloculação e do grau de estabilidade do sistema. A plena compreensão do mecanismo de estabilização adotado e a identificação das principais variáveis que afetam o grau de estabilidade do sistema apresentam-se como essenciais para o desenvolvimento e a otimização de uma formulação em meio aquoso. Modificações nas variáveis de processamento podem se apresentar indispensáveis para alcance de índices de produtividade equivalentes.

A proposta inicial sugerida no presente trabalho fundamenta-se na premissa de que uma única técnica experimental apresenta-se insuficiente para análise do grau de estabilidade de determinado sistema, havendo, portanto, a necessidade de implementação de técnicas complementares para o completo entendimento dos mecanismos envolvidos e a possibilidade de otimização da formulação desenvolvida.

O presente trabalho tem como principal objetivo a elaboração e a proposição de uma metodologia experimental alternativa para avaliação da eficiência de adsorção do dispersante quando da utilização de polieletrólitos para estabilização da suspensão cerâmica. Visa também a identificação de condições experimentais nas quais verifica-se a aplicabilidade do método proposto. Com o intuito de destacar a potencialidade e a confiabilidade do método, dados experimentais obtidos no presente trabalho são comparados à resultados apresentados na literatura^[5]. Uma análise crítica dos procedimentos experimentais envolvidos em rotinas convencionalmente adotadas visa identificar possíveis fontes de erro capazes de invalidar uma representação satisfatória de situações práticas reais.

Destaca-se uma diferença crucial no que se refere ao tempo despendido para obtenção de um conjunto significativo de dados quando da opção pela utilização da metodologia experimental proposta.

Tendo em vista a relação existente entre a qualidade do produto final e o grau de estabilidade da suspensão cerâmica, sugere-se a aplicação da metodologia experimental proposta para avaliação do efeito do pH e da temperatura sobre a eficiência de adsorção do sistema a ser analisado. O estudo realizado representa o

primeiro passo rumo ao desenvolvimento e otimização de formulações em meio aquoso destinadas à prática de colagem em banda.

A avaliação do comportamento reológico da dispersão apresenta-se como uma ferramenta complementar possibilitando a avaliação do grau de estabilidade do sistema. Destaca-se também por fornecer informações práticas essenciais para uma escolha correta das variáveis de processamento a serem adotadas.

Com base no conjunto de resultados obtidos, deseja-se contribuir para elucidação dos princípios e fundamentos do mecanismo de estabilização eletroestérico. Conforme destacado e ressaltado por Cesarano et al.^[6, 7], este representa um dos tópicos de desentendimento para profissionais atuantes tanto no setor industrial quanto pertencentes à comunidade científica.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Conceito de Dispersão aplicado ao Setor de Processamento Cerâmico

De um modo geral, suspensões são sistemas bifásicos constituídos por uma fase sólida descontínua, representada por um conjunto de partículas, imersa numa fase líquida. Assume-se que as partículas se disponham distribuídas de forma relativamente uniforme através do meio líquido (contínuo), sem que haja dissolução significativa do material particulado em função do tempo.

Características intrínsecas da grande maioria dos materiais cerâmicos, tais como elevado ponto de fusão e elevada dureza, impedem que processos de conformação tradicionalmente adotados para outras categorias de materiais (metálicos e poliméricos) sejam aplicados com êxito e viabilidade quando da necessidade de obtenção de um produto final apresentando qualidade assegurada de acordo com as especificações desejadas. A solução encontrada para superar este problema consiste da utilização da matéria-prima cerâmica, nas etapas de processamento e conformação, na sua forma particulada, podendo esta estar ou não imersa em determinado meio líquido.

O que se apresenta como solução para as dificuldades previamente citadas pode, na verdade, ser interpretada como a introdução de dificuldades adicionais no que se refere à garantia de qualidade do produto final. Em decorrência da sua elevada área superficial por unidade de volume, esses sistemas são bastante influenciados por forças superficiais atuantes entre as partículas, favorecendo a formação de aglomerados (tendência inerente das partículas à aglomeração). A formação de aglomerados, associada a outros fatores, tais como forças de capilaridade, rugosidade e formato das partículas, dificulta significativamente um controle rigoroso da etapa de conformação, além de comprometer etapas não menos importantes como, por exemplo, transporte e armazenamento.

Assume-se, independente do tipo de aplicação designada ao componente cerâmico produzido, que a principal propriedade desejada seja representada por homogeneidade microestrutural aliada a ausência de defeitos macroestruturais. A

existência de aglomerados favorece a ocorrência de heterogeneidades no que se refere à microestrutura em função do comprometimento da estabilidade da dispersão coloidal e da alteração do comportamento de empacotamento das partículas.

Conclui-se, portanto, que seja de suma importância o conhecimento e o pleno entendimento dos fundamentos de dispersão coloidal, a fim de aplicá-los com o intuito de obtenção de dispersões cerâmicas estáveis para as condições específicas do processamento em si (tempo, temperatura, condições de fluxo, entre outras). Torna-se imprescindível também uma base sólida de físico-química de superfície com o objetivo de entendimento e interpretação de fenômenos como, por exemplo, a adsorção de espécies iônicas na superfície das partículas (mecanismos de estabilização), além do conhecimento aprofundado de fenômenos ocorrentes nas proximidades de superfícies eletricamente carregadas.

2.2. A Prática de colagem em banda - “Tape-casting”

2.2.1. Generalidades, Aplicações e Potencialidade

A motivação inicial para o desenvolvimento da técnica de colagem de fitas se deu por volta dos anos 40 com o objetivo principal de fabricação de capacitores do tipo mono-camada. O sucesso da tentativa motivou o desenvolvimento e o aprimoramento da técnica, sendo que em 1952 foi feito o registro de uma primeira patente^[8].

Investimento maciço para aperfeiçoamento da técnica aliado à versatilidade do processo possibilitou uma ampliação da gama de características dos produtos produzidos e como conseqüência uma intensificação do interesse por parte de diversos setores da indústria. Aplicações inicialmente destinadas com exclusividade ao setor de eletro-eletrônica (capacitores, substratos cerâmicos, membranas piezelétricas, entre outras) abriram espaço para aplicações alternativas, merecendo destaque: estruturas porosas para realização de micro-filtragem, membranas para catálise, estruturas tridimensionais do tipo colmeia para fins estruturais, entre outras.

O processo conhecido por colagem em banda corresponde a uma técnica de conformação muito versátil capaz de apresentar um índice de produtividade muito elevado, característica esta que desperta o interesse para aplicação no setor industrial.

Possibilita que a fabricação do produto seja feita de forma contínua, sendo que a qualidade e a reprodutibilidade das características do mesmo ficam praticamente invariantes ao longo do processo. O custo envolvido atinge valores elevados, uma vez que exige investimentos iniciais em equipamentos e maquinário necessários e utiliza dispersões cerâmicas apresentando formulações relativamente complexas (elevada quantidade de aditivos).

Tabela 1: Comparativo entre as diversas técnicas de conformação propostas como alternativas para fabricação de substratos cerâmicos (adaptado da ref. 9). h representa a espessura da fita cerâmica produzida.

Processo	Características	Aplicabilidade
Prensagem a seco	<ul style="list-style-type: none"> ✓ fator de empacotamento ✓ conteúdo de ligantes ✓ custo * acabamento superficial * homogeneidade * distribuição de tamanho de poros 	Estruturas não flexíveis apresentando uma área total reduzida $h > 250 \mu\text{m}$
Extrusão	<ul style="list-style-type: none"> ✓ processo contínuo ✓ acabamento superficial ✓ resistência mecânica * conteúdo de ligantes * abrasão (desgaste) * índice de retração 	Produção em massa de estruturas flexíveis com largura limitada $100 \mu\text{m} < h < 1000 \mu\text{m}$
Compactação via rolo (laminação)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ fator de empacotamento ✓ conteúdo de ligantes ✓ resistência mecânica * uniformidade de espessura * custo 	Produção em massa de estruturas flexíveis com espessura padronizada $100 \mu\text{m} < h < 1500 \mu\text{m}$
Colagem em banda	<ul style="list-style-type: none"> ✓ fator de empacotamento ✓ processo contínuo ✓ acabamento superficial ✓ resistência mecânica * complexidade das formulações * conteúdo de ligantes 	Estruturas flexíveis apresentando tecnologia de mono e multi-camadas $10 \mu\text{m} < h < 2000 \mu\text{m}$

Diversas alternativas com relação ao processo em questão têm sido propostas com a finalidade de redução de custos. A Tabela 1 ilustra as principais características e a aplicabilidade dos processos alternativos propostos para fabricação de substratos cerâmicos. Balanço entre diferentes fatores tais como: qualidade do produto final (acabamento superficial, homogeneidade microestrutural), versatilidade do processo (características geométricas do produto), índices de produtividade, investimentos para aquisição e manutenção dos equipamentos necessários e complexidade das

formulações utilizadas pode ser utilizado como um guia na seleção da técnica de conformação mais adequada às diferentes necessidades.

Do ponto de vista macroestrutural, permite a fabricação de componentes cerâmicos planos apresentando a razão área de superfície/espessura elevada, merecendo destaque a possibilidade de controle rigoroso da espessura. Do ponto de vista microestrutural, permite a obtenção de componentes apresentando grau de homogeneidade elevado, “isenção” de defeitos e baixa rugosidade superficial.

A prática de colagem em banda apresenta-se particularmente interessante quando da necessidade de fabricação de substratos cerâmicos apresentando espessura reduzida ($< 1500 \mu\text{m}$). Associada à garantia de qualidade do acabamento superficial e ao alto índice de produtividade, apresenta-se como solução viável para a obtenção de substratos destinados à fabricação de placas de circuito impresso. As exigências crescentes referentes a espessuras cada vez mais reduzidas e acabamento superficial cada vez mais apurado em função da proximidade das diversas trilhas integrantes do circuito eletrônico devido à miniaturização dos equipamentos justificam a seleção do processo produtivo em questão.

2.2.2. Descrição do processo

A **Figura 1** ilustra de forma esquemática a rota de processamento adotada na fabricação de substratos cerâmicos. Com o intuito de destacar as principais características e exigências do processo produtivo, o fluxograma apresentado dividiu-se em três etapas distintas porém complementares e interdependentes no que se refere à garantia de qualidade do produto final.

Etapla inicial representa a preparação de uma dispersão cerâmica estável que apresente propriedades de fluxo (escoamento) e composição adequadas às etapas subseqüentes da rotina de produção. Destaca-se a importância da ordem de incorporação dos diversos componentes no sistema e a possível necessidade de realização da mistura em duas etapas distintas visando assegurar a integridade e a funcionalidade dos diferentes aditivos. Uma primeira etapa enfatiza o processo de desaglomeração e aquisição de um sistema homogêneo disperso sendo utilizadas técnicas de moagem convencionais como por exemplo moinho de bolas. Uma segunda etapa enfatiza a incorporação de aditivos que quando submetidos a elevadas

taxas de cisalhamento possam apresentar comprometimento da sua funcionalidade e do grau de dispersão do sistema. Misturadores de pá e agitação ultra-sônica são algumas das técnicas empregadas.

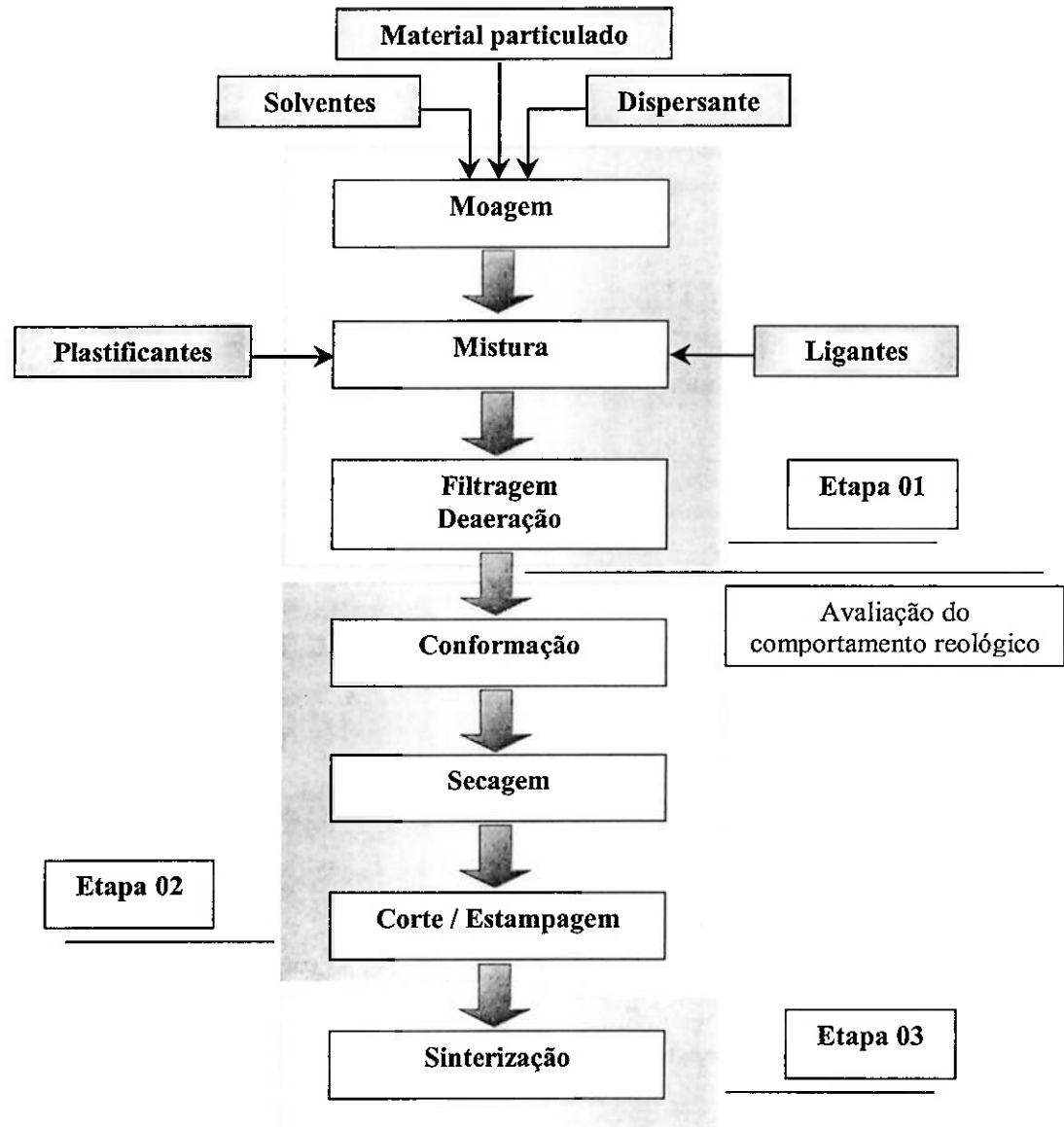


Figura 1: Fluxograma esquemático da rota de processamento adotada na fabricação de substratos cerâmicos (adaptado da ref. 9).

Filtragem e deaeração da dispersão obtida apresentam-se como essenciais para redução da incidência de defeitos. A presença de qualquer resíduo não solúvel ou ainda a presença de bolhas de ar ou de outros gases provenientes de alguma reação de decomposição podem comprometer a qualidade do produto final. Vibração ultra-sônica e filtração à vácuo são algumas das técnicas normalmente empregadas

para redução da quantidade de bolhas presentes. A utilização de vácuo para eliminação de bolhas deve ser feita de forma muito criteriosa devido a elevada volatilidade de algumas espécies possivelmente presentes^[10].

Etapa intermediária representa a conformação mecânica e corresponde à passagem da dispersão cerâmica através de um conjunto de lâminas espaçadas entre si de uma distância muito bem controlada. A força motriz para deslocamento através do conjunto de lâminas pode se dar exclusivamente por ação da força gravitacional ou de forma assistida através da atuação de bombas. Destaca-se, portanto, a necessidade de um controle rigoroso do comportamento reológico da suspensão cerâmica.

A etapa de secagem corresponde a uma das etapas críticas do processo na qual verifica-se a consolidação do corpo a verde em função da eliminação do solvente presente. O processo de secagem pode se dar de forma natural ou de forma auxiliada através da atuação de lâmpadas ou circulação forçada de ar.

Corte e estampagem das fitas cerâmicas produzidas permite a obtenção de produtos com formas as mais variadas possíveis, adequando-se ao tipo de aplicação e escala desejada. Batimento de um punção representa uma das técnicas de corte normalmente empregadas quando a forma da peça a ser produzida não apresenta elevado grau de complexidade. Formas mais intrincadas exigem a adoção de técnicas não convencionais como por exemplo corte a laser.

A queima representa a etapa final e visa a eliminação do conteúdo orgânico e a consolidação (sinterização e densificação) do corpo cerâmico. Normalmente é efetuada uma pré-queima destinada, única e exclusivamente, à eliminação da carga orgânica. A necessidade de controle da atmosfera do forno depende do sistema e dos aditivos empregados.

2.2.3. Formulações utilizadas na preparação das dispersões

As formulações utilizadas na preparação de dispersões destinadas a serem conformadas pelo processo de colagem em banda podem ser consideradas complexas devido ao elevado conteúdo de aditivos de origem orgânica utilizado. De acordo com a função desempenhada, os componentes que integram as formulações podem ser classificados como: solvente, dispersante, ligante, plastificante, agente antiespumante

e modificadores de aderência. Apesar destes aditivos serem considerados como essenciais para o alcance das propriedades desejadas para a dispersão, tem-se que sua atuação é meramente transitória, uma vez que são eliminados quase que por completo nas etapas de secagem e queima do componente cerâmico.

Algumas regras gerais foram propostas e podem ser utilizadas como um guia na otimização e no desenvolvimento de formulações destinadas à realização da prática de colagem em banda^[11]. De maneira simplificada podem ser apresentadas da seguinte maneira:

(i) a relação entre a quantidade de material orgânico e a carga cerâmica deve apresentar valores tão reduzidos quanto possíveis.

(ii) a quantidade de solvente deve corresponder à mínima possível desde que não comprometa o grau de homogeneidade da dispersão.

(iii) a quantidade de dispersante deve corresponder à mínima necessária para alcance do máximo grau de dispersão.

(iv) a relação entre a quantidade de plastificante e ligante deve ser ajustada de tal maneira a tornar o produto flexível, resistente e de fácil destaque do substrato polimérico.

2.2.3.1. Solventes

Apesar da função deste componente não se restringir somente à dissolução de aditivos presentes no sistema, tem-se que o termo solvente é aplicado com frequência para designar o meio líquido contínuo responsável pela separação física entre as partículas. Apesar de sua importância referente à aquisição e controle de algumas das propriedades da dispersão cerâmica, a sua atuação no sistema é meramente transitória. A taxa de eliminação do solvente na etapa de secagem, dependente tanto de características intrínsecas quanto da permeabilidade da estrutura formada (relacionada ao fator de empacotamento das partículas), apresenta papel de fundamental importância no que se refere à garantia de consolidação do produto sem ocorrência de trincas.

Dentre as características que se apresentam como essenciais no momento da seleção de um ou outro solvente merecem destaque: volatilidade, temperatura de ebulição, polaridade, constante dielétrica, viscosidade, tensão superficial, custo e

grau de toxicidade. A seleção fica também vinculada a propriedades e características do material cerâmico e dos aditivos previamente escolhidos. A utilização de misturas de diferentes solventes apresenta-se como prática comum e tem como principal objetivo a otimização de um ou mais fatores de processamento em decorrência da exploração da potencialidade de cada um dos componentes.

2.2.3.2. *Ligantes*

A seleção de um ligante adequado apresenta-se como ponto de partida inicial para o desenvolvimento de formulação para a prática de colagem em banda em função do importante papel desempenhado por este componente na determinação das propriedades a verde do produto produzido. A principal função agregada a este componente corresponde a um aumento da tenacidade e da resistência mecânica da fita cerâmica por meio da formação de uma estrutura tridimensional (esqueleto) responsável pela conexão física entre as partículas. Não fica descartada a atuação secundária como espessante, lubrificante e agente de retenção de líquido retardando a etapa de secagem. Geração de subprodutos durante e índice de resíduos após queima, custo e peso molecular são alguns dos critérios adicionais que devem ser levados em consideração na seleção de um ou outro ligante.

Recebem classificação de acordo com o grau de solubilidade com relação ao solvente utilizado. Origem (natural/sintético; orgânico/inorgânico) e a magnitude do peso molecular também podem ser adotados como critérios de classificação. Preferência dada pela utilização de ligantes sintéticos de origem orgânica apresentando peso molecular na faixa de 30.000 a 80.000 g/mol.

Grau de solubilidade elevado caracteriza uma das categorias de ligante disponíveis. Moléculas de solvente fixam-se a centros ativos distribuídos ao longo das cadeias poliméricas reduzindo a intensidade das ligações de van der Waals atuantes entre as macromoléculas e provocando a solvatação das mesmas. Estabelece-se então um equilíbrio dependente de fatores tais como temperatura e concentração. Durante a etapa de secagem verifica-se um deslocamento do equilíbrio no sentido de aproximação e intensificação da interação entre as cadeias poliméricas, ocasionando um aumento da viscosidade. A redução progressiva da quantidade de solvente possibilita uma redistribuição das cadeias poliméricas e o restabelecimento

das ligações temporariamente insatisfeitas. A dissolução de macromoléculas apresentando peso molecular elevado permite um ajuste do valor de viscosidade dentro de uma extensa faixa por meio do controle da quantidade de solvente utilizada.

Emulsões correspondem a uma categoria de ligante considerada como sendo insolúvel. Sistemas contendo um conjunto de partículas (“*droplets*”) poliméricas nanométricas dispersas em determinado meio líquido e estabilizados devido a presença e atuação de um agente tensoativo representam o conceito de emulsão. Evaporação do solvente resulta em aproximação e organização espacial das partículas. Uma quantidade residual de solvente concentrada na região dos pontos de contato entre as diversas partículas origina forças de capilaridade capazes de promover deformação plástica das esferas poliméricas e formação do filme polimérico responsável pela estruturação do sistema.

A efetividade do mecanismo está diretamente ligada à capacidade das partículas (“*droplets*”) apresentarem escoamento plástico nas condições de secagem. Este comportamento, por sua vez, está associado à temperatura de transição vítrea, T_g , do polímero utilizado. Destaca-se a possibilidade, desde que satisfeitas condições de compatibilidade, de utilização simultânea de polímeros apresentando temperaturas de transição vítrea distintas. Tal prática pode representar uma alternativa para realização de um “ajuste fino” das propriedades a verde da fita cerâmica.

2.2.3.3. *Plastificantes*

Correspondem a aditivos capazes de promover a redução da temperatura de transição vítrea dos ligantes utilizados ocasionando um aumento da flexibilidade e da resistência ao impacto da estrutura tridimensional formada. A otimização destas propriedades apresenta-se como essencial para permitir redução ao extremo do índice de perdas relacionado à necessidade de manuseio do produto durante as etapas de processamento (secagem, armazenamento, corte e estampagem).

Dentre as características a serem consideradas na seleção de um ou outro plastificante merecem destaque: peso molecular (300 a 400 g/mol), temperatura de ebulição (> 200°C), solubilidade, custo, compatibilidade com o tipo de ligante

utilizado e grau de toxicidade. Recebem classificação como tipo I ou tipo II de acordo com o mecanismo utilizado para redução da temperatura de transição vítrea.

Plastificantes do tipo I modificam o valor da T_g por meio da quebra e da redução do comprimento das cadeias poliméricas ou ainda através da dissolução parcial das mesmas (aumento do grau de liberdade). Mecanismo acima descrito, semelhante ao apresentado no item 2.2.3.2, indica que o solvente utilizado pode, em algumas situações particulares, atuar também como plastificante. Quantidades em excesso de plastificante do tipo I ocasionam problemas de aderência com relação ao substrato durante a etapa de conformação da fita.

Plastificantes do tipo II atuam como lubrificantes entre as cadeias poliméricas possibilitando um aumento da mobilidade relativa entre as mesmas. Podem também atuar como modificadores de aderência além de contribuir significativamente para uma redução significativa da ocorrência de trincas durante a etapa de secagem de fitas com espessuras elevadas ($> 1,5$ mm).

2.2.4. Estudo da viabilidade da utilização de formulações em meio aquoso

A utilização de solventes orgânicos em formulações destinadas à prática de colagem em banda representa um custo adicional no que se refere ao manuseio, eliminação e reciclagem dos mesmos em função do elevado grau de toxicidade apresentado. Tal custo pode ser representado pela necessidade tanto de aquisição de equipamentos para tratamento dos gases gerados, quanto de proteção dos funcionários da empresa. A elevada inflamabilidade desta categoria de solventes pode representar também um risco adicional, motivando a migração para utilização de formulações em meio aquoso.

Apesar de representar uma possível solução em termos econômicos e de preservação ao meio-ambiente, pode introduzir algumas complicações adicionais inerentes à garantia de qualidade do produto final. Dentre as principais dificuldades a serem superadas merecem destaque: tendência de formação de bolhas durante as etapas de moagem, mistura, deaeração e transporte; controle do comportamento reológico e aquisição de fluidez adequada; dificuldade de molhamento do substrato seguido de ocorrência de destacamento (“*curling*”) da fita e ocorrência de trincas

durante a etapa de secagem. A reduzida volatilidade da água em comparação aos solventes orgânicos normalmente utilizados pode comprometer a eficiência da etapa de secagem e comprometer o índice de produtividade do processo.

A correta seleção dos ligantes pode representar uma solução parcial para os problemas acima citados. Com o intuito de ilustrar a afirmação apresentada considera-se o exemplo prático do processo de secagem. Dois mecanismos distintos controlam e limitam o processo em questão, destacando-se: (i) taxa de evaporação do solvente a partir da superfície da fita e (ii) taxa de difusão do solvente por entre a estrutura permeável formada até alcance da superfície. A utilização de emulsões permite a otimização do processo de secagem no sentido de possibilitar um aumento da quantidade e da taxa de fornecimento de energia (calor), contribuindo para um aumento da eficiência do primeiro mecanismo apresentado, sem que seja verificada a ocorrência de defeitos.

Mistler e Twina^[10] relatam uma situação prática na qual verifica-se um índice de produtividade duas vezes superior quando considerada uma formulação em meio aquoso como alternativa a uma formulação equivalente, em termos de carregamento de sólidos e concentração de aditivos, baseada em uma mistura azeotrópica de etanol com metil-etil-cetona. Tentativas de aceleração e otimização do processo de secagem ocasionaram, no caso de utilização de solventes orgânicos, um aumento significativo do índice de perdas em função da formação de uma casca superficial responsável pela ocorrência de trincas.

Yuping et al.^[12] apresentam resultados experimentais que indicam a possibilidade de otimização de propriedades mecânicas, tais como resistência à flexão e tenacidade à fratura, de fitas cerâmicas produzidas a partir de formulações em meio aquoso. Relatam também a possibilidade de aquisição de fitas flexíveis, isentas de trincas e com acabamento superficial semelhante ao de produtos produzidos a partir de formulações utilizando solventes orgânicos.

Mesmo considerando-se que o desenvolvimento inicial da técnica de colagem em banda tenha sido fundamentado na utilização de formulações em meio aquoso^[10], e também a elevada quantidade de soluções e possíveis vantagens oferecidas pela utilização de água como solvente^[11, 12], verifica-se ainda uma certa cautela por parte da indústria em abandonar a utilização de solventes orgânicos. Fica comprovada,

portanto, a validade da motivação proveniente da comunidade científica em viabilizar e acima de tudo difundir a utilização de formulações em meio aquoso para a prática de colagem em banda.

2.3. Fundamentos de Dispersão Coloidal

2.3.1. Desenvolvimento de Cargas Superficiais

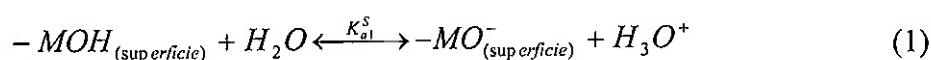
Um cristal é geralmente definido como um sólido com seus átomos arranjados de maneira organizada em um reticulado periódico tridimensional. Idealmente, o arranjo mais estável dos átomos em um cristal será aquele que minimiza a energia livre por unidade de volume ou, em outras palavras, aquele que permite a preservação da neutralidade elétrica, a satisfação do caráter direcional das ligações covalentes, a minimização da repulsão existente entre os íons, além de possibilitar um agrupamento e um arranjo o mais compacto possível^[13].

A superfície externa dos cristais é o defeito cristalino que causa maior distúrbio na estrutura e, portanto, apresenta elevada energia por unidade de área. Esta energia está associada à exposição dos planos cristalográficos e à presença de um grande número de ligações insatisfeitas, ou seja, os átomos do cristal localizados na superfície têm número de coordenação inferior quando comparado ao dos átomos localizados no interior do cristal^[14]. Devido à presença de tais insaturações, partículas de óxidos em contato com a água são submetidas à hidroxilação ou hidratação superficial^[15].

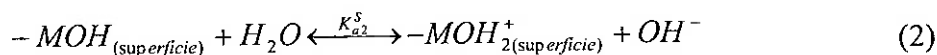
Para o caso de óxidos imersos em meio aquoso, tem-se que o desenvolvimento de cargas na superfície das partículas é o resultado da interação dos grupos (-OH) superficiais com espécies iônicas presentes em solução. O conceito de ácidos e bases proposto por G. N. Lewis^[16] tem sido utilizado com êxito para interpretar e justificar o mecanismo de transferência de prótons e conseqüente geração de cargas elétricas na superfície^[17]. Vale a pena ressaltar a importância da natureza do solvente no que se refere ao comportamento apresentado por grupos superficiais específicos. De acordo com as circunstâncias, a água pode ser considerada como sendo um solvente protogênico (pode ceder prótons, possuindo,

portanto, propriedade ácida) ou protofilico (pode receber prótons, comportando-se, portanto, como base) e sendo assim recebe a classificação de solvente anfiprótico^[18].

Os grupos –OH presentes na superfície das partículas apresentam um caráter de dissociação classificado como sendo anfótero (podem assumir tanto características básicas quanto ácidas) devido à sua capacidade de receber ou doar um próton. Por exemplo, se a densidade eletrônica do átomo de oxigênio presente no grupo –MOH é baixa, então a intensidade da ligação formada com o átomo de hidrogênio polarizado será atenuada, e a seguinte reação de dissociação pode ocorrer quando na presença de uma molécula de água:



Por outro lado, se a densidade eletrônica do átomo de oxigênio é elevada, então a intensidade da ligação formada com o átomo de hidrogênio será intensificada e os prótons podem se tornar ligados aos grupos –MOH, provocando dissociação por meio da seguinte reação:



onde M representa um cátion metálico como Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} ou ainda Si^{4+} da superfície do sólido.

A distribuição de cargas na superfície das partículas, conforme demonstrado pelas equações (1) e (2), é afetada pelo pH e pela força iônica do meio. O valor de pH no qual a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) é conhecido como *ponto de carga nula do material (pcn)*, uma vez que corresponde à condição de neutralidade elétrica da partícula^[19]. Para valores de pH inferiores ao pH_{pcn} , verifica-se a presença em maior número de sítios superficiais do tipo $-MOH_2^+$ e portanto uma densidade líquida de carga positiva. Para valores de pH superiores ao pH_{pcn} , verifica-se a presença em maior número de sítios superficiais do tipo $-MO^-$ e portanto uma densidade líquida de carga negativa^[6].

2.3.2. Dupla Camada Elétrica

O aparecimento de cargas elétricas na superfície das partículas gera um potencial elétrico superficial (Ψ_0) positivo ou negativo, responsável pela atração de íons de carga contrária (contra-íons) presentes em solução ao seu redor. Apesar da

disponibilidade destes íons em solução, existe uma restrição, no que se refere à dimensão dos mesmos, responsável pela limitação da máxima quantidade adsorvida e pela conseqüente incapacidade de neutralização da carga superficial da partícula. A adsorção específica dos contra-íons provoca, portanto, o decaimento linear do potencial elétrico de superfície (Ψ_0) para o denominado potencial de Stern (Ψ_δ).

O potencial de Stern (Ψ_δ) promove a atração de contra-íons para regiões próximas à partícula. Nesse caso, no entanto, o efeito repulsivo decorrente da existência de uma camada de íons de mesma carga já adsorvida provoca a atenuação da interação com a superfície das partículas. Desse modo, verifica-se, em função da distância, uma queda (aumento) gradual da concentração de contra-íons (co-íons) que circundam a camada de Stern. Levados em consideração o balanço entre as forças coulombianas (repulsão ou atração entre cargas de mesmo e sinais opostos) e os requisitos entrópicos do sistema (distribuição ao longo do espaço), origina-se a chamada camada difusa.

A região de desequilíbrio de cargas na interface partícula/líquido que engloba a camada superficial de cargas da partícula (1ª camada) e os contra-íons presentes nas camadas de Stern e difusa (2ª camada) é conhecida como a dupla camada elétrica da partícula^[15].

Com o intuito de elucidar possíveis dúvidas que venham a surgir no decorrer deste texto, são apresentadas algumas definições no que se refere ao tipo de interação existente entre as espécies iônicas e os sítios superficiais (íons indiferentes e íons determinantes de potencial).

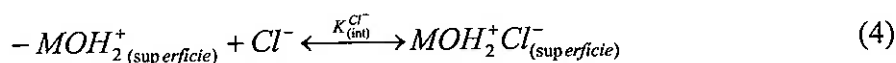
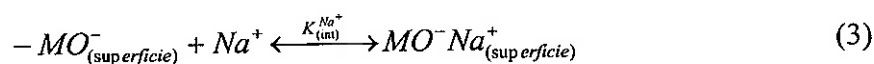
Íons indiferentes correspondem a espécies que não sofrem adsorção específica e, portanto, apresentam-se apenas fracamente ligadas aos sítios superficiais em função da atração de origem puramente eletrostática, integrando a camada difusa da dupla camada elétrica. O aumento da concentração destas espécies em solução promove uma alteração do perfil de decaimento do potencial elétrico, em função da distância, como uma conseqüência do fenômeno de compressão da dupla camada elétrica.

Por outro lado, íons determinantes de potencial podem ser definidos como sendo espécies químicas capazes de sofrer adsorção específica (“afinidade química” por determinados grupos presentes na superfície) e promover alteração da

distribuição de carga superficial. O aumento da concentração destas espécies, além de possibilitar uma alteração do perfil de decaimento do potencial elétrico, permite a alteração de forma significativa do potencial de superfície (Ψ_0).

Para o caso de óxidos cerâmicos imersos em meio aquoso, considera-se que os íons H^+ e OH^- sejam classificados como determinantes de potencial. A interação destes íons com grupos $-OH$ presentes na superfície possibilita o desenvolvimento de cargas e proporciona uma mudança significativa do potencial de superfície.

Eletrólitos de suporte como, por exemplo, KNO_3 e $NaCl$, teriam sua contribuição caracterizada única e exclusivamente pelo aumento da força iônica e conseqüente compressão da dupla camada elétrica. No entanto, diversos pesquisadores têm proposto a possibilidade de interação, através da formação de complexos^[17, 20, 21], destes cátions (ânions) com grupos superficiais dissociados apresentando sinal oposto. Este tipo de interação, conforme indicado pelas equações (3) e (4), representa mais que uma simples atração de origem eletrostática (“afinidade química”) e promove a neutralização de sítios superficiais e a alteração do potencial de superfície, merecendo, portanto, que os íons participantes da reação sejam classificados como determinantes de potencial.



Diversos modelos têm sido propostos para representar o arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada imersa em um meio líquido. Descrição detalhada no que se refere à estrutura e propriedade dos diversos modelos propostos para caracterização da dupla camada elétrica pode ser encontrada na ref. [22]. Modelos mais sofisticados propõem a divisão da camada de Stern em regiões singulares e distintas e definem a existência de múltiplos planos de adsorção sendo levada em consideração a extensão de hidratação dos íons alocados nas proximidades da superfície das partículas. Representação esquemática dos conceitos acima propostos está apresentada na **Figura 2**.

Após a formação da dupla camada elétrica, os contra-íons da camada de Stern e parte dos íons da camada difusa passam a formar uma nuvem iônica em torno da partícula que, atraída pelo potencial Ψ_0 , se desloca juntamente com ela durante o

fluxo da suspensão. A ocorrência de movimento relativo entre os íons dá origem a um plano de cisalhamento, sendo que o potencial elétrico exatamente neste plano é denominado *potencial zeta* (Ψ_z). Existe controvérsia quanto à coincidência do plano de Stern e do plano de cisalhamento, conforme detalhado na Ref. [23], mas em virtude da proximidade destes dois planos e por pura conveniência assume-se que o potencial zeta (Ψ_z) seja um indicativo do potencial de Stern (Ψ_s) da partícula.

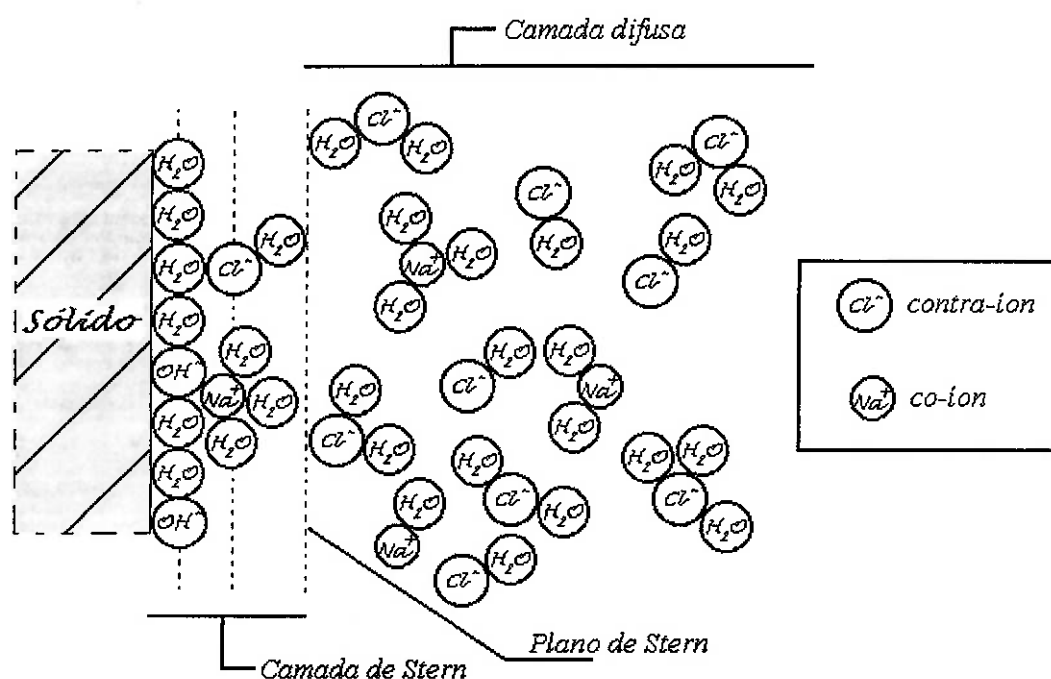


Figura 2: Representação esquemática da dupla camada elétrica evidenciando a presença de múltiplos planos de adsorção em função da extensão de hidratação dos íons (adaptado da ref. 23).

Técnicas experimentais, como, por exemplo, eletrocinética e eletroacústica, permitem a determinação da magnitude e da polaridade do potencial zeta, apresentando-se como ferramentas extremamente funcionais na avaliação do grau de estabilidade de uma dispersão cerâmica. O valor de pH para o qual o potencial zeta é zero, condição em que as forças eletrostáticas entre as partículas passam a ser insignificantes, é denominado *ponto isoelétrico do material* (pie)^[15].

2.3.3. Mecanismos de Estabilização de Suspensões

A estabilidade das dispersões coloidais pode ser interpretada como a capacidade das partículas de manterem sua independência cinética e ao mesmo

tempo permanecerem em suspensão sem que ocorra sedimentação. Em outras palavras, corresponde à capacidade do sistema de permanecer em uma configuração metaestável devido a fatores energéticos e cinéticos durante um intervalo de tempo suficiente para englobar todas as etapas envolvidas no processamento sem comprometer a qualidade do produto.

A estabilidade das suspensões coloidais contra a floculação pode ser obtida através de dois mecanismos básicos: a estabilização eletrostática e a estabilização estérica. Esses mecanismos podem ainda ser combinados, resultando em um terceiro mecanismo conhecido como estabilização eletro-estérica^[24, 25].

No escopo do presente trabalho, o mecanismo de estabilização eletro-estérico será apresentado e discutido em maior grau de detalhamento. O mecanismo de estabilização em questão baseia-se na adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis, como, por exemplo, citratos, fosfatos e sulfatos ou macromoléculas poliméricas (polieletrólitos), sendo que os íons provenientes da dissociação desses grupos somam uma barreira eletrostática ao efeito de impedimento mecânico originado pela presença de uma camada polimérica recobrendo as partículas^[15]. Diversos fatores podem influenciar e determinar diretamente a magnitude da contribuição de um ou outro mecanismo.

Conforme discutido anteriormente no item 2.3.2, a adsorção específica de uma espécie iônica proporciona uma alteração na distribuição de carga superficial originalmente presente na partícula e, com isso, altera o perfil de decaimento do potencial elétrico em função da distância relativa à superfície. A presença de uma camada polimérica revestindo as partículas faz com que os íons presentes em solução deixem de ser influenciados pelo potencial elétrico de superfície Ψ_0 e passem a ser governados pelo potencial elétrico resultante do recobrimento superficial da partícula. Desse modo, verifica-se um deslocamento, na direção do meio líquido, do plano interno da camada de Stern (plano de carga), de uma distância equivalente a espessura da camada polimérica adsorvida (δ)^[26].

Conforme ilustrado na **Figura 3**, verifica-se que a eficiência de adsorção do polieletrólito varia em função do pH do meio. Esta dependência pode ser justificada levando-se em conta a alteração na distribuição e na proporção relativa das cargas superficiais, conforme discutido no item 2.3.1, e também a variação do grau de

dissociação dos grupos ionizáveis presentes na macromolécula em função do pH. Tratando-se, no exemplo em questão, de um polieletrólito aniônico, verifica-se uma maior afinidade (eficiência de adsorção crescente) por superfícies apresentando um excesso de cargas positivas ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcn}}$).

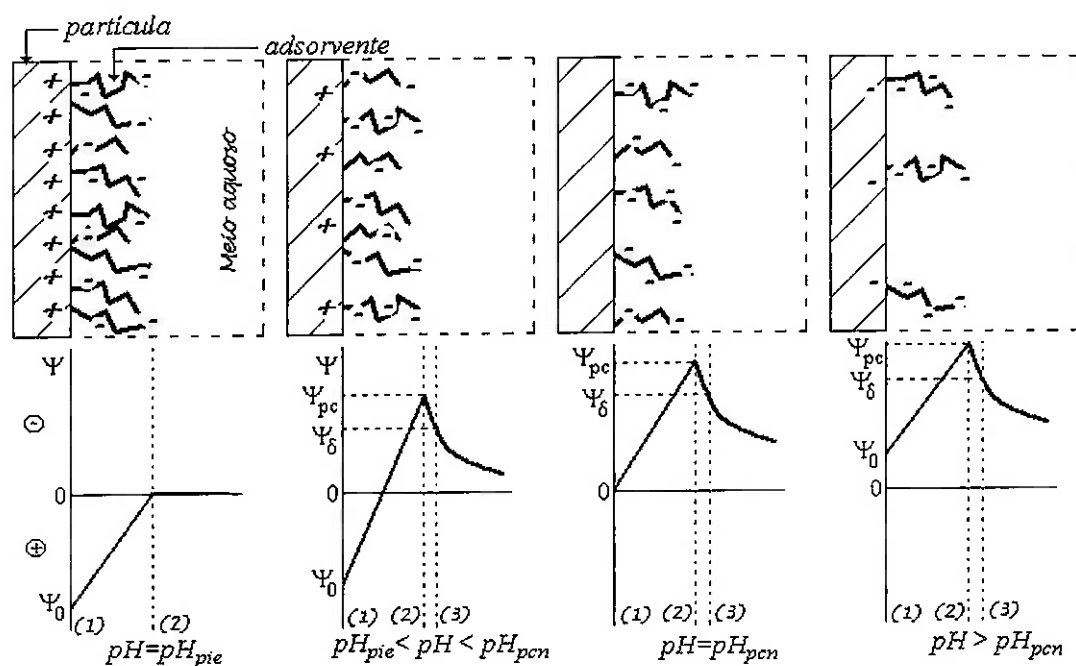


Figura 3: Efeito da adsorção de moléculas determinantes de potencial na superfície da partícula sobre a queda de potencial na dupla camada elétrica em diferentes condições de pH (adaptado da ref. 26), onde (1)=plano de superfície, (2)=plano de carga e (3)=plano de Stern.

Vale a pena ressaltar, no entanto, que o aumento da eficiência de adsorção não corresponde necessariamente a um aumento do grau de estabilidade do sistema. Para o caso do mecanismo de estabilização em questão, a magnitude das contribuições de repulsão inerentes aos efeitos eletrostático e estérico deve sempre ser levada em consideração.

Dentre as principais vantagens a serem destacadas, no que se refere à adoção do mecanismo de estabilização eletro-estérico, merecem destaque: a baixa susceptibilidade a efeitos de envelhecimento devido a variação do pH em função da solubilização parcial das partículas decorrente da elevada alcalinidade ou acidez do meio e a possibilidade de processamento de sistemas multi-fásicos^[7]. De não menos importância consiste a maior facilidade de dispersão do sistema após a migração para uma configuração energeticamente favorável, ou seja, após sedimentação.

2.3.4. Exemplo Prático de Dispersão – Suspensões Aquosas de Al_2O_3 Estabilizadas com Poliacrilato de Amônio (PA-NH₄)

Produto da reação de neutralização do ácido poliacrílico com hidróxido de amônio (NH₄OH), o poliacrilato de amônio (PA-NH₄) apresenta-se como um produto comercial amplamente utilizado na preparação industrial de suspensões aquosas de alumina devido a uma relação custo/benefício favorável.

Apresentam-se disponíveis para comercialização produtos com os mais variados pesos moleculares, e, portanto, são considerados casos representativos de dispersantes de cadeias longas. Recebe também a classificação de polieletrólito aniônico pelo fato dos grupos carboxílicos (COOH) sofrerem dissociação em meio aquoso dando origem aos grupos carboxilato (COO⁻). A estrutura desse sal está ilustrada na Figura 4.

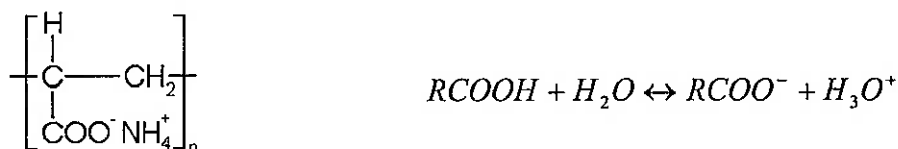


Figura 4: Esquema representativo das unidades repetitivas (meros) da cadeia do poliacrilato de amônio (PA-NH₄) ilustrando a reação de dissociação dos grupos carboxílicos em meio aquoso.

O grau de dissociação dos grupos carboxílicos presentes ao longo da macromolécula varia em função das condições do solvente como pH e força iônica do meio, além de apresentar dependência com relação a fatores externos como, por exemplo, a temperatura. Dessa maneira, a fração de sítios negativos ao longo das cadeias pode variar substancialmente, podendo originar moléculas altamente carregadas ou praticamente neutras.

Em geral, para o caso de polieletrólitos contendo grupos carboxílicos como grupos funcionais, verifica-se um aumento do grau de dissociação como decorrência do aumento do pH e da força iônica do meio. A justificativa para este tipo de comportamento baseia-se no deslocamento do equilíbrio representado na Figura 4. Cabe ressaltar a possibilidade de efeito de “blindagem” desempenhada por íons que

apresentem afinidade pelo grupo carboxilato, alterando a distribuição de cargas ao longo da cadeia polimérica.

A distribuição de cargas ao longo das cadeias, associada a outros fatores tais como a compatibilidade entre o solvente e o polieletrólito, determina a conformação espacial das cadeias presentes em solução, podendo influenciar de forma significativa o comportamento e a eficiência de adsorção do dispersante.

A distribuição de cargas na superfície das partículas também corresponde a um fator que controla e limita a eficiência de adsorção do polieletrólito. Conforme discutido no item 2.3.1 e ilustrado na **Figura 3**, existe uma maior afinidade dos polieletrólitos aniônicos por partículas apresentando um excesso de grupos superficiais carregados positivamente. A presença de grupos superficiais carregados negativamente contribui para um efeito de repulsão que dificulta a aproximação e o ancoramento das cadeias sobre a superfície.

Assim, no caso dos polieletrólitos, o potencial zeta é determinado pela combinação do número relativo de sítios dissociados (NRS) do polieletrólito com as cargas existentes na superfície das partículas^[6]. O NRS é o resultado da multiplicação da concentração de polieletrólito adsorvida em um determinado pH pela fração de grupos dissociados nas mesmas condições^[15].

A adsorção específica de dispersantes contendo grupos carboxílicos à interface óxido/líquido é ocasionada pela substituição (reação de coordenação) de íons hidroxila ($-OH^-$) ou grupos $-OH_2^+$ presentes na superfície das partículas do óxido pelos íons carboxilato ($-COO^-$) da molécula do dispersante^[27]. Assume-se que a substituição de grupos superficiais $-OH_2^+$ se dê de forma preferencial. A interação simultânea de dois íons carboxilato com um mesmo íon metálico da superfície também acarreta modificação na distribuição de cargas superficiais da alumina. Através desses mecanismos gera-se uma quantidade de carga elétrica negativa na interface partícula/água para cada cadeia polimérica adsorvida. Conforme discutido no item 2.3.3 a presença de um revestimento polimérico eletricamente carregado em torno das partículas ocasiona o deslocamento do plano de carga na direção do meio líquido e dá origem à dupla camada elétrica. A conformação espacial adotada pelas cadeias poliméricas, associada ao perfil de decaimento do potencial elétrico em

função da distância, determina a contribuição dos efeitos eletrostático e estérico de repulsão entre as partículas.

2.3.5. Teoria da Estabilidade de Colóides Liofóbicos aplicada ao Mecanismo de Estabilização Eletro-estérico

O estado de dispersão de um sistema contendo partículas imersas em um determinado meio líquido é governado pela soma das energias potenciais de atração e repulsão envolvidas, e para o caso geral do mecanismo eletro-estérico de estabilização pode ser representado conforme a equação:

$$V_t(x) = V_A(x) + V_{R,\text{eletrostático}}(x) + V_{R,\text{estérico}}(x) \quad (5)$$

A energia potencial de atração $V_A(x)$ está associada à atuação de forças de van der Waals e tem sua origem focada na interação entre os dipolos elétricos, permanentes ou induzidos, presentes no interior das partículas. Para o caso de partículas esféricas, pode ser descrita como uma função da distância (x) entre as superfícies das partículas^[15]:

$$V_A(x) = \frac{-A_{\text{eff}} \cdot r}{12 \cdot x} \quad (6)$$

onde A_{eff} é a constante de Hamaker efetiva e r é o raio da partícula.

Uma análise um pouco mais detalhada da equação (6) permite a verificação de um aumento da energia potencial de atração em função da redução da distância de separação entre as partículas, favorecendo a ocorrência de aglomeração. Fica evidente, portanto, a necessidade de existência e atuação de uma energia potencial de repulsão suficiente para compensar a atuação das forças de van der Waals, garantindo a obtenção de um sistema estável. Para o caso do mecanismo de estabilização eletro-estérica é preciso distinguir as contribuições do impedimento mecânico, gerado pela presença de uma camada polimérica revestindo as partículas, e do impedimento eletrostático, gerado pela repulsão entre cargas de mesmo sinal colocadas em proximidade.

A contribuição para a energia potencial de repulsão referente à interação entre as duplas camadas elétricas das partículas presentes em suspensão $V_{R,\text{eletrostático}}(x)$, para o caso de partículas esféricas e baixos valores de potencial de Stern (Ψ_s),

apresenta dependência com relação à distância de separação entre as mesmas conforme descrito pela equação^[15]:

$$V_{R,eletrostático}(x) = \frac{r \cdot \varepsilon \cdot \Psi_{\delta}^2}{2} \cdot \ln[1 + e^{(-\kappa \cdot x)}] \quad (7)$$

onde ε é a constante dielétrica do meio e κ é o parâmetro de Debye.

Cabe a colocação de que as equações (6) e (7) foram propostas para sistemas estabilizados eletrostaticamente, e portanto não levam em consideração o aumento do raio hidro-dinâmico das partículas em função da presença de uma camada polimérica revestindo as mesmas. Levando-se em consideração o efeito em questão, verifica-se a necessidade de aplicação de uma substituição de variáveis conforme proposto na seguinte equação:

$$x = D - (2 \cdot \delta) - (2 \cdot r) \quad (8)$$

onde D é a distância de separação entre os centros das partículas e δ é a espessura da camada polimérica adsorvida em uma partícula.

O aumento do raio hidro-dinâmico da partícula proporciona uma diminuição da mobilidade da mesma (aumento do fator inercial) e, portanto, contribui para uma dificuldade adicional de aproximação das partículas. Essa contribuição adicional pode ser representada por uma fator de retardamento (f) incorporado à equação (6), podendo ser descrito conforme segue^[17]:

$$V_A(x) = \frac{-A_{eff} \cdot r}{12 \cdot x} \cdot f \quad (9)$$

Diferentes expressões foram propostas para quantificar este fator de retardamento (f) em função da distância de separação entre as partículas. As equações (10) e (11) apresentam-se válidas, respectivamente, nos seguintes domínios: $0 < \frac{2 \cdot \pi \cdot x}{\lambda} < 2$ e $0,5 < \frac{2 \cdot \pi \cdot x}{\lambda} < \infty$.

$$f = \frac{1}{1 + 1,77 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot x}{\lambda}\right)} \quad (10)$$

$$f = \frac{2,45}{5 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot x}{\lambda}\right)} - \frac{2,17}{15 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot x}{\lambda}\right)^2} + \frac{0,59}{35 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot x}{\lambda}\right)^3} \quad (11)$$

onde λ é a oscilação eletrônica intrínseca dos átomos (para o caso de óxidos cerâmicos normalmente é adotado o valor de 1000 Å).

A contribuição para a energia potencial de repulsão inerente à interação física entre as camadas poliméricas de revestimento das partículas $V_{R,estérico}(x)$ pode ser escrita, de forma prática e simplificada, como uma função da distância de separação entre as partículas^[17]:

$$V_{R,estérico}(x) = \frac{2 \cdot \pi \cdot r \cdot k \cdot T}{\bar{V}_1} \cdot \bar{\phi}_2 \cdot \left(\frac{1}{2 - \chi} \right) \cdot (2 \cdot \delta + 2 \cdot r - D)^2 \quad (12)$$

onde k é a constante de Boltzmann, \bar{V}_1 é o volume molar do solvente, $\bar{\phi}_2$ é a fração volumétrica de cadeias poliméricas presente na camada adsorvida, χ é o parâmetro de Flory (interação adsorvato-solvente) e T é a temperatura absoluta.

Vale a pena ressaltar que a equação (12) é apenas válida no domínio de interpenetração das camadas poliméricas de revestimento [$\delta < (D - 2 \cdot r) < 2 \cdot \delta$] e baseia-se na premissa de que as cadeias poliméricas estejam distribuídas radialmente de forma homogênea (aproximação razoável quando consideradas películas densas e com espessura reduzida).

A energia potencial total de interação do sistema pode ser obtida conforme proposto pela equação (5), através da combinação das equações (7), (9) e (12). A visualização gráfica dos conceitos apresentados, conforme ilustrado na **Figura 5**, possibilita uma avaliação do grau de dispersão de determinado sistema e permite uma previsão e conseqüente correlação direta com o comportamento reológico apresentado pelo mesmo.

No caso da estabilização eletrostática verifica-se a presença de dois mínimos, respectivamente denominados de mínimo primário (reduzidas distâncias de separação entre as partículas) e secundário (longas distâncias de separação entre as partículas). A região do mínimo corresponde a uma situação de equilíbrio na qual as partículas permanecem conectadas entre si na forma de aglomerados, sendo que a intensidade da interação de atração entre as partículas integrantes destes arranjos tridimensionais é dependente da energia potencial de interação total. Na região compreendida entre os dois mínimos verifica-se a existência de uma barreira energética responsável por dificultar ou até mesmo impedir a transição de configuração referente à passagem do segundo para o primeiro mínimo. Em termos

práticos essa transição pode ser interpretada como a formação de aglomerados fortes incapazes de serem destruídos via adoção de técnicas de moagem e homogeneização convencionais.

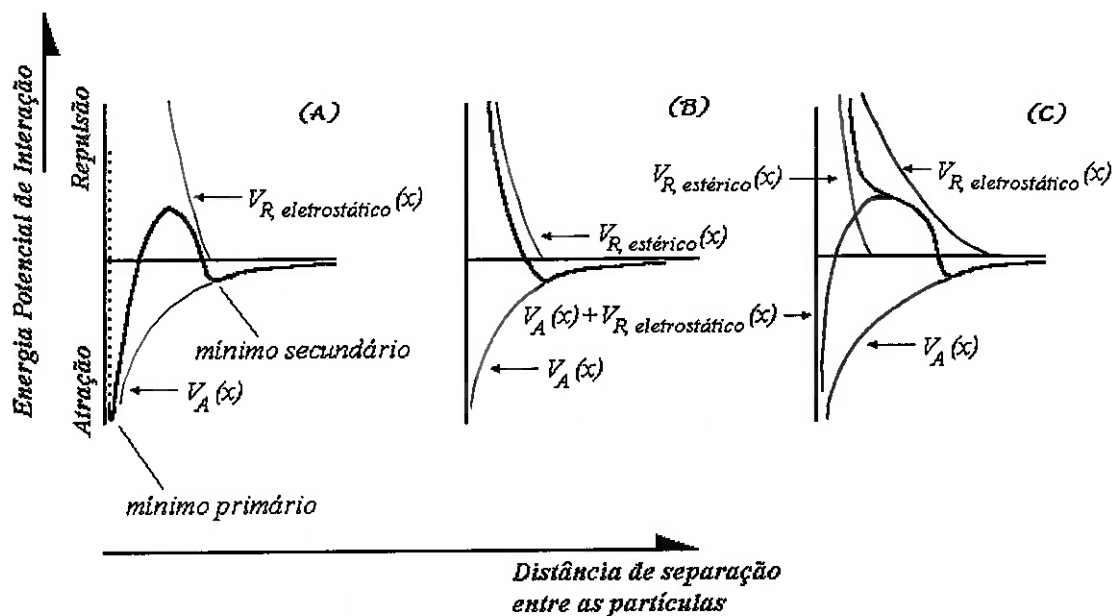


Figura 5: Esquema representativo da Energia Potencial Total de Interação em função da distância de separação entre as partículas para os casos dos mecanismos de estabilização (A) eletrostático, (B) estérico e (C) eletro-estérico (adaptado da ref. 17).

A incorporação de uma camada polimérica em torno das partículas possibilita a eliminação do mínimo primário além de promover uma tendência acentuada de repulsão em função do decréscimo da distância de separação entre as mesmas. Este comportamento pode ser justificado levando-se em consideração a dificuldade de interpenetração das cadeias poliméricas. A presença de cargas elétricas e a conformação espacial adotada são alguns dos fatores que podem contribuir para a intensificação da interação de repulsão atuante entre as cadeias poliméricas. Não fica descartada a hipótese de ocorrência de um pequeno poço de energia que favoreça uma fraca aglomeração entre as partículas.

Vale a pena ressaltar que o perfil da curva de energia potencial de interação entre as partículas, incluindo a magnitude da barreira energética contra aglomeração e a profundidade do mínimo secundário, é diretamente afetado pela força iônica do

meio e pela “qualidade” do solvente, sob determinadas condições, com relação ao polieletrólito utilizado.

2.4. Fundamentos de Reologia

2.4.1. Comportamento Reológico de Suspensões

Buscando relacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa ao qual este é submetido, I. Newton inicialmente propôs um modelo composto por duas lâminas paralelas de fluido movendo-se, com velocidades distintas, na mesma direção e sentido. A ocorrência de deslizamento relativo entre as diferentes lâminas, conforme descrito, pode ser interpretada como o estabelecimento de linhas de fluxo apresentando a mesma orientação e dispostas de forma paralela.

A incorporação de um conjunto de partículas a um determinado meio líquido representa a introdução de barreiras físicas responsáveis pela alteração do perfil de distribuição das linhas de fluxo. Esta alteração de perfil se dá em função da necessidade de curvatura das linhas e conseqüente aproximação das mesmas na região de estrangulamento, ocasionando uma intensificação de interação entre as diferentes camadas de fluido. O resultado prático do mecanismo em questão corresponde a um aumento da viscosidade, ou seja, um aumento da resistência que o fluido oferece ao escoamento.

O comportamento reológico de suspensões é usualmente descrito através de relações matemáticas entre a tensão aplicada (τ) e sua respectiva taxa de deformação com o tempo ($\dot{\gamma}$), conforme indicado esquematicamente na **Figura 6**. Tais relações, conhecidas como equações de estado reológico, tornam-se cada vez mais complexas à medida que os comportamentos afastam-se da idealidade.

A viscosidade pode ser considerada como a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica sua facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa. O perfil das curvas obtidas para o caso de fluidos não-newtonianos indica uma dependência do tipo não-linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento, e, portanto, a definição clássica de viscosidade como uma propriedade intrínseca do material fica invalidada. Em decorrência disso, diversas

expressões matemáticas têm sido propostas para descrever a viscosidade desta categoria de fluidos. Dentre as mais utilizadas, merece destaque a relação simples entre a tensão e a taxa de cisalhamento, habitualmente designada de viscosidade aparente (η_{ap}). As equações de estado reológico utilizadas para descrever o comportamento de fluidos não-newtonianos também apresentam definições próprias de viscosidade.

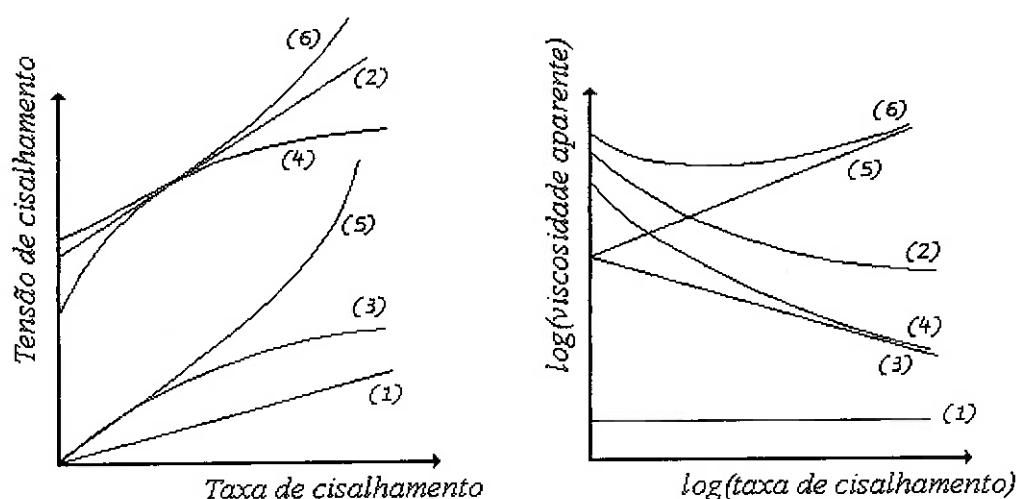


Figura 6: Comportamento básico de fluidos: (1) newtoniano, (2) de Bingham, (3) pseudoplástico, (4) pseudoplástico com tensão de escoamento, (5) dilatante, (6) dilatante com tensão de escoamento (adaptado da ref. 28).

2.4.2. Tipos de Comportamento Reológico (Causas e Efeitos)^[29]

A Figura 6 apresenta os possíveis tipos de comportamento reológico verificados no escoamento de diferentes fluidos. Para o caso dos fluidos não-newtonianos verifica-se que a viscosidade depende da taxa de cisalhamento, podendo aumentar ou diminuir, ou ainda, para uma taxa de cisalhamento constante, variar com o tempo.

O comportamento *pseudoplástico* é verificado quando a viscosidade aparente do fluido diminui em função do aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento pode ocorrer como resultado dos seguintes fatores: orientação das partículas (anisotropia) como uma decorrência do fluxo, diminuição da fração volumétrica efetiva em função da quebra de aglomerados (aprisionamento de

líquido), sobreposição das duplas camadas elétricas em função do aumento da energia cinética das partículas, entre outros.

Se a queda na viscosidade aparente for dependente não só da taxa de cisalhamento, mas também do tempo, o comportamento é dito *tixotrópico*. Sua causa está relacionada com a estruturação (atuação das forças de van der Waals) do sistema quando em repouso. Este comportamento é típico de sistemas não defloculados.

O comportamento *dilatante* ocorre quando o aumento da taxa cisalhamento resulta em aumento da viscosidade aparente. Esse comportamento ocorre como resultado da dificuldade de escoamento do fluido por entre os estreitos canais formados entre as partículas (empacotamento otimizado). Sendo praticamente desprezível a contribuição de aglomerados que possam ser quebrados, verifica-se a necessidade de afastamento das partículas em função do fluxo. Este comportamento é típico de suspensões contendo elevada concentração de sólidos e com elevada energia de repulsão entre as partículas.

Se o aumento na viscosidade aparente for dependente do tempo o comportamento é dito *reopéxico*. Sua causa está relacionada a reações de hidratação de componentes presentes no sistema.

Em alguns casos o escoamento ocorre somente após a aplicação de uma tensão mínima de cisalhamento, fazendo com que o sistema se comporte como um sólido elástico para valores abaixo desta tensão. Estes materiais são chamados de *fluidos de Bingham* e a tensão mínima é designada tensão de escoamento. Embora normalmente relacionada à atuação de forças atrativas (elevada área superficial específica, presença de cargas elétricas superficiais de sinais opostos, assimetria, elevada rugosidade superficial), a tensão de escoamento pode também ter sua origem focada na atuação de forças de repulsão de longo alcance, que dificultam a movimentação das partículas em suspensão^[15]. Diversas equações de estado reológico têm sido propostas para descrever o comportamento desse tipo de fluido, merecendo destaque a equação proposta por Casson^[15]:

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \left(\eta_c \cdot \dot{\gamma} \right)^{1/2} \quad (13)$$

onde τ_c é a tensão de escoamento de Casson e η_c é a viscosidade de Casson.

2.4.3. Principais Parâmetros que Afetam o Comportamento Reológico das Suspensões Cerâmicas

O comportamento reológico das suspensões cerâmicas é afetado diretamente por diversos fatores, tais como: (a) características físicas do meio líquido (densidade, viscosidade, entre outras), (b) fração volumétrica de sólidos, (c) características físicas das partículas presentes em suspensão (distribuição granulométrica, densidade, formato “coeficiente de aspecto”, rugosidade superficial), (d) magnitude de interação entre as partículas (indicativo da eficiência do mecanismo de estabilização empregado), (e) características físicas e concentração dos aditivos (peso molecular, conformação espacial adotada), (f) condições do meio externo (temperatura).

A complexidade no que se refere ao entendimento e interpretação do comportamento reológico das suspensões baseia-se no fato da atuação simultânea e sinérgica dos diversos parâmetros acima citados. Cabe ao pesquisador uma avaliação detalhada da contribuição de cada um dos fatores com o intuito de adequação às exigências específicas requisitadas pelo processo de conformação adotado.

Vale a pena também ressaltar que a contribuição de um ou mais dos fatores citados não se apresenta apenas como uma função de particularidades do sistema, podendo também ser fortemente influenciada pelas condições de fluxo. Um exemplo ilustrativo do conceito supracitado corresponde ao alinhamento de partículas anisotrópicas ocasionando uma redução da viscosidade.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais utilizados

Na etapa de seleção das matérias-primas a serem utilizadas para o desenvolvimento do trabalho em questão, foi dada preferência pela utilização de materiais apresentando disponibilidade de comercialização em território nacional e uso comercial já consagrado.

Reprodutibilidade das propriedades nos diversos lotes produzidos assegurada pelos fabricantes representa um dos fatores que também justificam a utilização dos materiais selecionados.

Tabela 2: Listagem das principais propriedades da carga cerâmica (material particulado) utilizada na preparação das suspensões.

A-1000 SG[®]						
Fabricante: Alcoa World Chemicals Inc.						
Representante: Alcoa Brasil S.A.						
Descrição: Óxido de alumínio (classe reativa)						
Análise Química (%)						
Al₂O₃	Na₂O	SiO₂	Fe₂O₃	CaO	MgO	B₂O₃
99,8	0,06	0,03	0,02	0,02	0,03	< 0,003
Propriedades Físicas						
% α-Al₂O₃					95	
Área Específica (m²/g)					8,4	
D₉₀ (µm)					1,5	
D₅₀ (µm)					0,4	
D₁₀ (µm)					0,16	
T_{queima} (°C)					1540	
%_{retração}					17,8	
ρ_{aparente} (após queima)					3,89	
Aplicações recomendadas					Cerâmicas para aplicação eletrônica Materiais Refratários	

A aplicabilidade do material A-1000 SG (Alcoa World Chemicals Inc. U.S.A) na fabricação de substratos cerâmicos para aplicação eletrônica fundamenta-se na composição química bem definida com traços de sódio (Na₂O) severamente limitados (< 0,06%), distribuição de tamanhos de partícula relativamente estreita na

faixa sub-micrométrica e área específica moderada (8,4 m²/g). Dentre outros fatores, os acima citados possibilitam um controle rigoroso do comportamento reológico de suspensões, associado ao grau de dispersão do sistema, favorecendo um empacotamento de partículas otimizado (densidade aparente em torno de 3,89 g/cm³ após queima). Listagem de propriedades complementares que justificaram a seleção do material em questão estão listadas na **Tabela 2**. As informações e/ou especificações apresentadas foram retiradas de catálogo^[30] disponibilizado pela empresa.

Tabela 3: Listagem das principais propriedades do dispersante utilizado na preparação das suspensões.

DARVAN® 821-A	
Fabricante: R. T. Vanderbilt Company Inc.	
Representante: Ipiranga Comercial Química S.A.	
Descrição: poliacrilato de amônio (PA-NH₄)	
Propriedades Físicas	
Massa Molar (g/mol)	~ 3500
Total ativo de sólidos	40%
% resíduos após queima	0,01%
Densidade 25°C (g/cm³)	1,25
pH 25°C (1 vol.%)	7,0
Viscosidade 25°C (cP)	50
Solubilidade	Extremamente solúvel em sistemas aquosos
Estabilidade	Estável na presença de ácidos e bases, podendo ser utilizado em ampla faixa de pH. Possibilidade de utilização em sistemas submetidos a elevado cisalhamento, sem que se verifique perda de eficiência.
Aplicações recomendadas	Cerâmicas destinadas a aplicações eletrônicas onde o conteúdo de sódio presente deve ser limitado.

Critérios de estabilidade em ampla faixa de pH na presença de ácidos e bases, composição química bem definida, peso molecular elevado (~3500 g/mol) e teor residual após queima extremamente reduzido (< 0,01% sem que seja verificada a necessidade de controle da atmosfera do forno) fundamentam a seleção do **DARVAN 821-A (R. T. Vanderbilt Inc., U.S.A)** como agente dispersante para suspensões concentradas de óxido de alumínio em meio aquoso destinadas à realização da prática de colagem em banda. Listagem de propriedades

complementares que justificaram a seleção do material em questão estão listadas na **Tabela 3**. As informações e/ou especificações apresentadas foram retiradas de catálogo^[31] fornecido pela empresa.

Água destilada e deionizada, apresentando pH e condutividade respectivamente iguais a $5,7 \pm 0,1$ e $2,0 \mu\text{S}/\text{cm}$, foi utilizada tanto na preparação de soluções diluídas de dispersante quanto na preparação das suspensões. Ácido nítrico HNO_3 (Labsynth Inc., Brasil) e hidróxido de potássio KOH (Labsynth Inc., Brasil) foram utilizados para realização de ajustes de pH necessários.

3.2. Procedimentos Experimentais

3.2.1. Preparação das amostras

Como ponto de partida inicial da etapa de preparação das amostras destaca-se a seleção de parâmetros de caracterização das suspensões tais como: fração volumétrica de sólidos (ϕ) e concentração (total ativo) de dispersante (C_L).

Quantidades predeterminadas de óxido de alumínio (A1000-SG, Alcoa World Chemicals, U.S.A) ($\pm 0,005 \text{ g}$), água destilada e deionizada ($\pm 0,5 \text{ mL}$) e dispersante (Darvan 821-A, R. T. Vanderbilt, U.S.A) ($\pm 0,005 \text{ mL}$) para preparação de um volume total de suspensão equivalente a 150 mL foram mensuradas e reservadas. A conversão do valor de C_L , expresso em termos de miligramas de total ativo por grama de alumina, para valor de volume de solução concentrada de dispersante foi feita levando-se em conta a densidade ($1,25 \text{ g}/\text{cm}^3$) e o total ativo (40%) de sólidos presente. A quantidade adicional de água incorporada ao sistema em função da adição da solução concentrada de dispersante foi desconsiderada no cálculo da fração volumétrica de sólidos (ϕ) por representar um volume reduzido.

Solução concentrada de dispersante foi misturada, sob constante agitação, ao volume de água reservado até que grau de homogeneidade satisfatório fosse alcançado. A carga de material particulado previamente quantificada foi então progressivamente incorporada ao sistema, tendo sido a agitação mantida constante até que fosse atingido índice de fluidez suficiente para possibilitar o carregamento do moinho sem grandes perdas. Frascos de polietileno de 500 mL apresentando metade

do seu volume preenchido com elementos de moagem (esferas) de alumina foram utilizados na etapa de moagem e homogeneização. Rotação de 30 rpm durante intervalo de tempo de 24 h foi estabelecida como padrão na etapa de preparação das amostras. Com o intuito de minimizar o efeito da variável tempo sobre o grau de dispersão do sistema, as amostras foram utilizadas para realização de análises subseqüentes logo após descarga do moinho.

3.2.2. Caracterização da distribuição superficial de cargas (Determinação do ponto isoelétrico pH_{pie})

A avaliação do comportamento eletrocinético de suspensões de alumina em meio aquoso (2% em volume) foi feita por meio da técnica eletroacústica, sendo o equipamento utilizado um analisador eletroacústico modelo ESA-8000 (Matec Applied Sciences, Hopkinton, U.S.A). O conjunto foi acoplado a um banho termostaticado, modelo TE-184 (Tecnal, São Paulo, Brasil), com o intuito de evitar oscilação superior a 0,1°C após atingida a estabilidade térmica.

O modelo proposto por O'Bryen^[32] para conversão dos valores de sinal acústico (ESA) medidos em valores de potencial zeta (ζ) foi aplicado tendo sido levada em consideração a dependência com a temperatura de propriedades do solvente^[33] tais como: densidade (ρ), viscosidade (η), permissividade dielétrica (ϵ) e velocidade de propagação do som (c) (conforme Anexo I).

A avaliação do comportamento de variação do potencial zeta (ζ) em função da adição de ácido ou base foi realizada dentro de intervalo de pH compreendendo valores entre 2,0 e 13,0. Com o intuito de evitar contribuição decorrente do aumento da força iônica do meio, cada ensaio foi realizado em duas etapas independentes. Etapa inicial corresponderia à redução do pH para valores ácidos com relação ao $pH_{inicial}$ via adição de ácido nítrico HNO_3 (2N). Etapa complementar corresponderia ao aumento do pH com relação ao mesmo $pH_{inicial}$ via adição de hidróxido de potássio KOH (2N).

Destaca-se a necessidade de correção dos valores de pH medidos em condições de temperatura diferentes da ambiente ($T=25^\circ C$)^[34], tendo sido aplicada a equação (14)^[32]. Valores de pK_w (escala de molalidade) em função da temperatura são apresentados no Anexo I.

$$pH_c^T = pH_{neutro}^T - \left(\frac{298,15}{T} \right) \cdot (pH_{neutro}^T - pH_{nc}^T) \quad (14)$$

onde T representa a temperatura absoluta, pH_c^T corresponde ao valor corrigido em função da temperatura, pH_{nc}^T corresponde ao valor de leitura efetuada em condições de temperatura diferentes da ambiente e pH_{neutro}^T equivale a $\frac{pK_w(T)}{2}$.

Valores de temperatura e condutividade também foram constantemente monitorados durante a realização do ensaio.

3.2.3. Avaliação do comportamento de dissociação do dispersante – Análise Titulométrica

Titulação de amostra contendo 40 mL de solução 1:10 em volume de dispersante (Darvan 821-A, R. T. Vanderbilt Inc., U.S.A) foi efetuada via adição de ácido nítrico HNO_3 (0,1N). Injeções incrementais de 1,0 mL foram realizadas até que a variação do volume total atingisse 250 mL. O pH, constantemente monitorado em função da adição de HNO_3 , foi efetivamente determinado após obtenção de valor estável, não sendo, portanto, fixado um valor para o intervalo de tempo entre injeções consecutivas. A aquisição de dados experimentais foi realizada com um pHmetro modelo 420-A (ATI Analytical Technology Inc., Boston, U.S.A).

Durante a realização do ensaio, a amostra foi mantida sob constante agitação para assegurar elevado grau de homogeneidade, e a temperatura regularmente monitorada com o intuito de identificar possíveis oscilações.

Assumindo que os grupos carboxílicos presentes na cadeia do dispersante sofram dissociação dando origem a grupos carboxilato conforme a reação apresentada na **Figura 4**, tem-se que a constante de equilíbrio K da reação em questão pode ser escrita da maneira como apresentada pela equação (15).

$$K = \frac{[R - COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[R - COOH]} \quad (15)$$

A constante de equilíbrio K está relacionada à fração dissociada de grupos funcionais (α)^[7] conforme descrito pela equação (16).

$$pK = -\log(K) = pH - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (16)$$

A determinação experimental do valor de pK pode ser efetuada a partir de uma curva relacionando o pH e o volume de ácido adicionado. O valor de pH para o qual verifica-se uma inflexão na curva ($\partial pH/\partial V = \text{mínimo}$ ou ainda $\partial^2 pH/\partial V^2 = 0$) corresponde ao valor de pK .

3.2.4. Isotermas de Adsorção

Modificação do método proposto por Castro e Gouvêa^[35] para determinação de isotermas de adsorção a partir de curvas de variação do potencial zeta (ζ) em função da concentração de dispersante (C_L) foi elaborada e aplicada com o intuito de avaliar o efeito de variáveis como temperatura e pH sobre a eficiência de adsorção.

Exigências quanto à normalização das condições de pH da suspensão e da solução de dispersante, bem como critérios de avaliação da aplicabilidade do método (variação não significativa do pH e da condutividade), continuam válidos. Como principal modificação com relação à proposta inicial^[35] destaca-se a utilização de todo o conjunto de pontos experimentais obtidos para determinação da condição hipotética na qual verifica-se eficiência de adsorção igual a 100%. Assume-se que tal prática minimize a possibilidade de erro associada à seleção de um número restrito de pontos além de possibilitar padronização no que se refere ao tratamento dos dados obtidos.

A avaliação do comportamento eletrocinético de suspensões de alumina em meio aquoso (2% em volume) foi feita por meio da técnica eletroacústica, sendo o equipamento utilizado um zetâmetro modelo ESA-8000 (Matec Applied Sciences, Hopkinton, U.S.A). O conjunto foi acoplado a um banho termostatizado, modelo TE-184 (Tecnal, São Paulo, Brasil), com o intuito de evitar oscilação superior a 0,1°C após atingida a estabilidade térmica. Bureta digital modelo Microlab 500 Series (Hamilton, Nevada, U.S.A) foi utilizada para controle preciso do volume e do intervalo de tempo entre injeções de dispersante.

O software Electrokinetic Sonic Analysis System V.phama 6.02. (Matec Applied Sciences Copyright) foi utilizado para gerenciamento do ensaio e armazenamento de dados experimentais.

O modelo proposto por O'Bryen^[32] para conversão dos valores de sinal acústico (ESA) medidos em valores de potencial zeta (ζ) foi aplicado tendo sido levada em consideração a dependência com a temperatura de propriedades do solvente^[33] tais como: densidade (ρ), viscosidade (η), permissividade dielétrica (ϵ) e velocidade de propagação do som (c) (conforme Anexo I).

A normalização do pH da solução de dispersante foi efetuada após atingida a situação de equilíbrio térmico da suspensão. Ajustes de pH necessários foram realizados via adição de HNO₃ (2N) ou KOH (2N). Condições de temperatura diferentes da ambiente (T=25°C) exigiram a aplicação de um fator de correção^[32], conforme descrito pela equação (14), para determinação do valor de pH equivalente.

Com o intuito de padronizar a realização dos ensaios, as curvas de potencial zeta (ζ) em função da concentração (total ativo) de dispersante (C_L) foram obtidas via adição de solução 1:20 em volume de dispersante (pH_{normalizado}) a cada intervalo de 30 segundos. Injeções incrementais de 0,02 mL de solução foram efetuadas até que a variação do volume total alcançasse 4,0 mL. Assume-se que a relação entre o volume injetado e o intervalo de tempo entre injeções seja insuficiente para promover oscilação significativa da temperatura durante o ensaio. Volume inicial de amostra igual a 230 mL foi fixado para assegurar a completa imersão dos eletrodos e reduzir a tendência de formação de bolhas.

Valores de temperatura, pH e condutividade também foram constante monitorados durante a realização do ensaio.

Com o objetivo de minimizar qualquer efeito de dispersão dos resultados foi elaborado um tratamento matemático dos dados obtidos no sentido de reduzir a quantidade de pontos experimentais. O tratamento adotado consistiu da determinação da média aritmética do conjunto de pontos presentes em sucessivos intervalos simétricos. A seleção de intervalos contendo dez pontos experimentais possibilitou uma redução de 200 para 20 do número total de pontos.

O software Microsoft Excel (Microsoft Corporation Copyright 1983-1997) foi utilizado para regressão dos dados obtidos. Regressões do tipo polinomial de sexta ordem $[p(x) = a_6 \cdot x^6 + a_5 \cdot x^5 + a_4 \cdot x^4 + a_3 \cdot x^3 + a_2 \cdot x^2 + a_1 \cdot x + a_0]$ foram adotadas, sendo o coeficiente R^2 utilizado como critério de qualificação do ajuste. O

intercepto com o eixo y foi adotado como sendo igual ao potencial zeta inicial (ζ_{intr}) determinado na etapa de calibração do equipamento (seleção de referência).

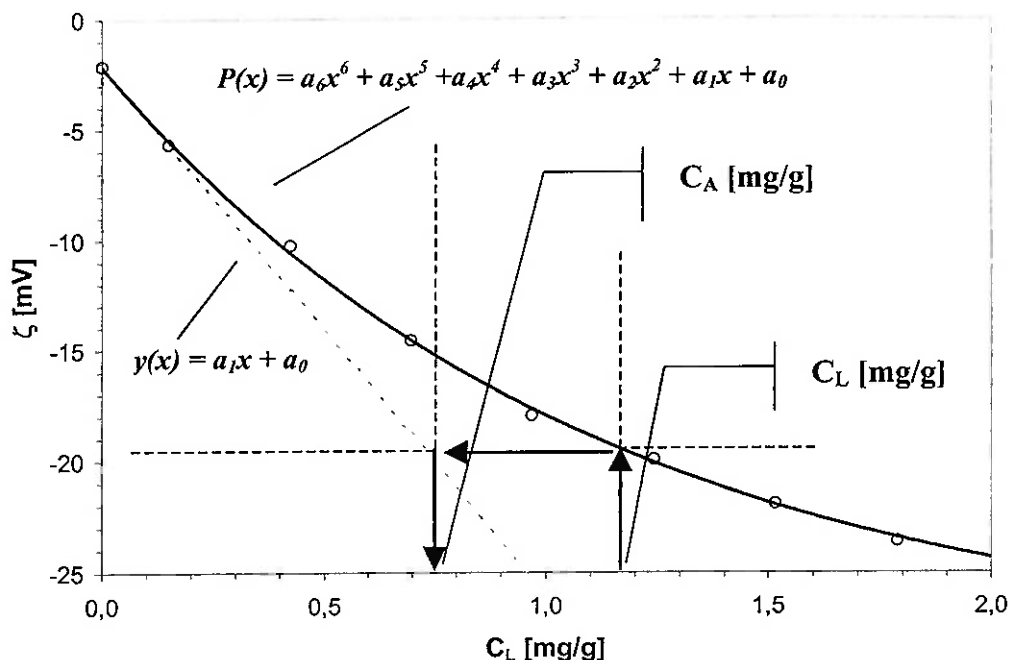


Figura 7: Representação esquemática da metodologia proposta para determinação de isotermas de adsorção a partir de curvas de potencial zeta em função da concentração de dispersante.

A reta tangente à linha de tendência exatamente no ponto de intercepto com o eixo y ($y = a_1 \cdot x + a_0 = \left[\left(\frac{\partial p(x)}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \right] \cdot x + p(x) \Big|_{x=0}$) representaria a condição na qual verifica-se eficiência de adsorção igual a 100%. Fixados um determinado valor de potencial zeta e a condição na qual ocorre eficiência de adsorção máxima, fica possível a determinação da quantidade adsorvida (C_A) expressa em termos de miligramas de total ativo por grama de alumina. A determinação da quantidade remanescente em solução pode ser feita subtraindo-se a quantidade adsorvida do total adicionado. Sendo conhecidos o volume inicial e a variação de volume em função da adição da solução de dispersante, fica possível a determinação da quantidade remanescente em solução (C_S) expressa em termos de miligramas de total ativo por mililitro de solução.

A Figura 7 ilustra de forma esquemática a metodologia acima proposta que passa a ser tratada ao longo deste texto como método “*zeta-sorption*”.

As isotermas de adsorção foram calculadas a partir do conjunto de dados determinados experimentalmente ($C_A = f(C_S)$), conforme descrito pela equação (17), com base no modelo “*Two-Surface Langmuir*”. A determinação dos parâmetros de ajuste b_1 , b_2 , K_1 e K_2 foi efetuada por meio da aplicação do método proposto por Sposito^[36, 37, 38, 39], tendo sido considerada válida a situação particular em que $K_1 \gg K_2$ e $b_1 \ll b_2$.

$$C_A = \frac{b_1 \cdot K_1 \cdot C_S}{1 + K_1 \cdot C_S} + \frac{b_2 \cdot K_2 \cdot C_S}{1 + K_2 \cdot C_S} \quad (17)$$

A Tabela 4 apresenta a seqüência experimental proposta, merecendo destaque o desmembramento em duas etapas distintas (etapas 01 e 03) com o intuito de isolar e possibilitar o estudo do efeito de cada variável de forma independente.

Tabela 4: Seqüência experimental adotada para avaliar o efeito de diferentes variáveis (pH e temperatura) sobre a eficiência de adsorção do sistema PA-NH₄/alumina.

<i>Etapa 01 - Avaliação do efeito do pH</i>				
Variáveis de entrada		Aliquota ácido/base [mL]		Parâmetro fixo de ensaio
		HNO3 (2N)	KOH (2N)	
<i>pH</i>	6,1	0,4	-	$\phi=2\%$ $T=25^\circ\text{C}$
	7,2	0,2	-	
	8,5	-	-	
	9,3	-	0,2	
	10,0	-	0,4	
<i>Etapa 02 - Avaliação do efeito da temperatura (seqüência A)</i>				
Variáveis de entrada	$pH=pH_{\text{inicial}}$		Parâmetro fixo de ensaio	
$T=25^\circ\text{C}$	8,8		$\phi=2\%$	
$T=35^\circ\text{C}$	8,3			
$T=45^\circ\text{C}$	8,1			
<i>Etapa 03 - Avaliação do efeito da temperatura (seqüência B)</i>				
Variáveis de entrada	<i>pH</i>	ζ_{intr} [mV]	Parâmetro fixo de ensaio	
$T=25^\circ\text{C}$	8,3 (pH ajustado)	-1,07	$\phi=2\%$	
$T=45^\circ\text{C}$	8,1 (pH _{inicial})	-1,08		

3.2.5. Avaliação do efeito da centrifugação na determinação de isothermas de adsorção via rotina convencional

Volume total equivalente a 100 mL de solução a 3% em volume de dispersante (Darvan 821-A, R. T. Vanderbilt Inc., U.S.A) foi preparado e reservado. A diluição foi realizada sob constante agitação e o tempo de reserva foi suficiente para alcance de grau de homogeneidade satisfatório.

Alíquota de 10 mL de solução foi retirada e reservada, passando a representar um padrão referente à concentração conhecida (15 mg/mL expressa em termos de massa de total ativo por unidade de volume de solução). Volume restante de solução foi submetido ao processo de centrifugação, tendo sido utilizada uma centrífuga modelo Excelsa II 206-R (Fanem, São Paulo, Brasil). O processo de centrifugação da amostra foi conduzido a uma rotação de 2800 rpm durante um intervalo de tempo de 1 h. Amostragem do sobrenadante (alíquota de 10 mL) foi efetuada com o auxílio de uma pipeta. Perturbações ao sistema foram evitadas ao máximo durante a retirada da amostra do sobrenadante.

A quantificação em termos comparativos do total ativo presente em solução nas diferentes amostras foi efetuada por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)^[40,41] sendo o equipamento utilizado um espectrofotômetro de infravermelho modelo Nicolet Magna IR 560 (Thermo Electron Corp., Waltham, U.S.A). Célula de reflexão atenuada (ATR) foi utilizada para realização das análises. Lâmina de Ge (50x10x3 mm) empregada como elemento interno de reflexão. Com o intuito de minimizar a relação entre o ruído e o sinal, foi adotado como padrão para realização dos ensaios um número de varreduras repetidas igual a 64.

O software Omnic E. S. P. V4.1A (Nicolet Instrument Corporation Copyright 1992-1998) foi utilizado para aquisição e tratamento dos dados obtidos. O método da linha base tangente foi utilizado para delimitar e efetuar o cálculo da área do pico de absorção. Intensidade, nitidez, resolução e possível superposição foram alguns dos critérios utilizados para seleção dos picos a serem analisados.

3.2.6. Avaliação do comportamento reológico

A avaliação do comportamento reológico das suspensões analisadas foi feita por meio da técnica de viscosimetria rotacional com geometria de cilindros concêntricos^[42, 43], sendo o equipamento utilizado um viscosímetro modelo DV-II+ (Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, U.S.A). A razão R_b/R_c adotada correspondeu a 0,92, sendo R_c o diâmetro interno do reservatório e R_b o diâmetro do cilindro interno (“spindle” ID: SC4-18). O conjunto foi acoplado a um banho termostaticado, modelo TE-184 (Tecnal, São Paulo, Brasil), com o intuito de evitar oscilação superior a 0,1°C após atingida a estabilidade térmica. O software Wingather V1.1. (Brookfield Engineering Laboratories Copyright 1995) foi utilizado para aquisição e tratamento de dados experimentais obtidos.

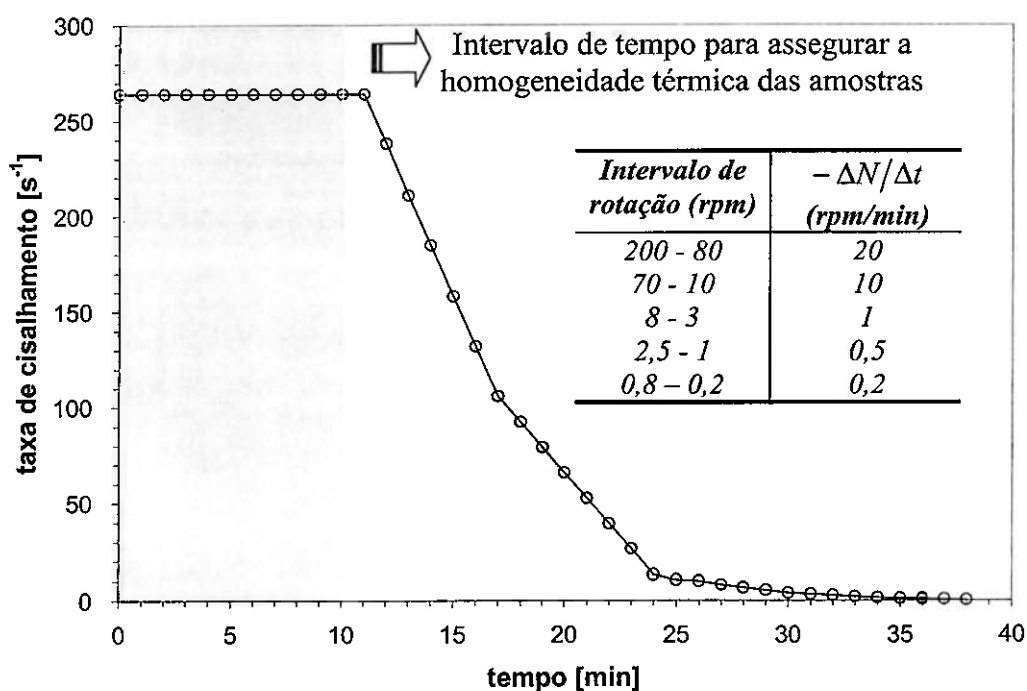


Figura 8: Representação esquemática do ciclo de cisalhamento adotado para caracterização do comportamento reológico das suspensões analisadas.

Considerando-se que o comportamento reológico seja dependente do histórico de solicitações ao qual a amostra tenha sido submetida, foi estabelecido um padrão para a realização dos ensaios, conforme apresentado na Figura 8.

Inicialmente as amostras foram submetidas a uma rotação de 200 rpm ($\dot{\gamma} = 264,0s^{-1}$) durante um intervalo de tempo igual a 10 min. A constante monitoração da temperatura em função do tempo indicou que o intervalo de tempo em questão foi suficiente para aquisição de uma condição de equilíbrio térmico mesmo quando consideradas condições de temperatura não coincidentes com a do ambiente. O reduzido volume de amostra necessário para realização do ensaio contribuiu para uma garantia de homogeneidade térmica do sistema.

Partindo-se de uma rotação inicial de 200 rpm, a taxa de cisalhamento foi progressivamente reduzida até que fosse atingido o valor de $0,3 s^{-1}$ ($N=0,2$ rpm). Taxas decrescentes de redução da rotação ($\Delta N/\Delta t$) foram adotadas para diferentes intervalos de tempo acumulado de duração do ensaio com o intuito de possibilitar o detalhamento das curvas obtidas.

Tabela 5: Seqüência experimental adotada para avaliar o efeito de diferentes variáveis sobre o comportamento reológico de suspensões concentradas de alumina.

<i>Etapa 01 - Avaliação do efeito do pH</i>				
Variáveis de entrada	$\phi=45\%$	$\phi=50\%$	$\phi=55\%$	Parâmetro fixo de ensaio
<i>pH</i>	Adição de ácido nítrico HNO ₃ (2N)			$T=25^{\circ}C$
	Adição de hidróxido de potássio KOH (2N)			$C_L=4,4$ mg/g
<i>Etapa 02 - Avaliação do efeito da temperatura</i>				
Variáveis de entrada	$T=25^{\circ}C$		$T=45^{\circ}C$	Parâmetro fixo de ensaio
<i>C_L [mg/g]</i>	2,19		$\phi=55\%$	
	2,73			
	3,28			
	3,83			
	4,37			
	4,92			

A Tabela 5 apresenta a seqüência experimental proposta. Ajustes de pH exigidos pela primeira etapa da seqüência proposta foram realizados sob constante monitoração do mesmo em função da adição de ácido ou base. Para tal foi utilizado um pHmetro modelo 420-A (ATI Analytical Technology Inc., Boston, U.S.A). As amostras foram mantidas sob constante agitação e intervalos de tempo suficientes para alcance de situação de equilíbrio foram adotados.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização da distribuição superficial de cargas (Determinação do ponto isoelétrico)

Conforme discutido no item 2.3.1, o desenvolvimento de cargas na superfície dos óxidos depende, dentre outros fatores, do pH da suspensão. A densidade de carga é determinada por um balanço entre os sítios positivos e negativos existentes na superfície.

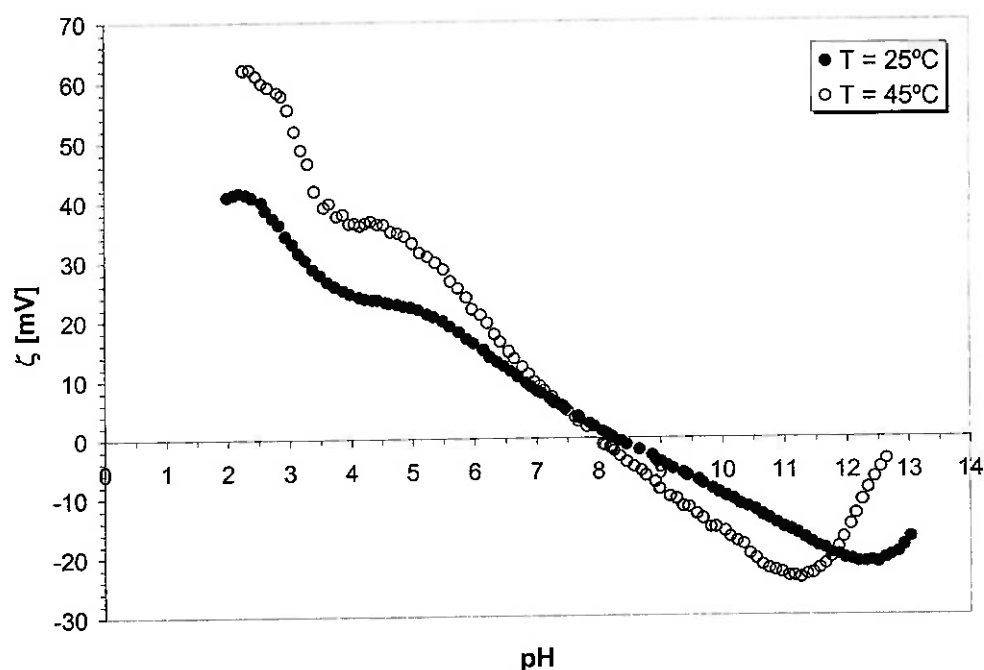


Figura 9: Variação do potencial zeta em função do pH para diferentes condições de temperatura.

A Figura 9 ilustra a variação do potencial zeta em função do pH para suspensões de alumina submetidas a diferentes temperaturas. Verifica-se que as partículas de Al_2O_3 exibem potencial zeta positivo numa extensa faixa de pH, indicando que sua superfície apresenta densidade de carga predominantemente positiva. Este tipo de característica permite que polieletrólitos aniônicos sejam aplicados com eficiência e eficácia, desde que corretamente selecionados, para promover a dispersão e a estabilização de tais sistemas.

Verifica-se também que a temperatura desempenha importante papel na determinação do perfil das curvas obtidas. O aumento da temperatura promove o deslocamento do ponto isoelétrico para valores de pH ligeiramente mais ácidos, além de intensificar a magnitude da carga gerada para um determinado valor fixo de pH. Os valores de ponto isoelétrico determinados para as temperaturas de 25 e 45°C são respectivamente iguais a 8,3 e 8,0. Comparação com resultados experimentais apresentados nas ref. [44, 45, 46, 47], indicando que o ponto isoelétrico para partículas de alumina se encontra geralmente entre os valores de pH 7,7 e 9,2, quando considerada temperatura igual a 25°C, reforça a validade dos resultados obtidos.

Considerando-se que um potencial zeta de 30 mV em módulo seja suficiente para promover a dispersão de partículas imersas em meio aquoso, verifica-se a possibilidade de aquisição, única e exclusivamente através de ajuste do pH, de uma suspensão estável. Tal prática, no entanto, exige que o pH seja deslocado para valores extremos, tanto ácidos quanto alcalinos, favorecendo a ocorrência de dissolução das partículas. Destaca-se também que ligeiras variações de pH podem alterar significativamente a magnitude do potencial zeta e comprometer o estado de dispersão do sistema.

Sendo assim, reforça-se a idéia de adoção do mecanismo de estabilização eletro-estérico como ferramenta para obtenção de um sistema disperso. Considerando-se que o controle preciso de variáveis seja um tópico complexo quando consideradas produções industriais em larga escala, propõe-se que esta seja uma solução interessante capaz de assegurar a qualidade do produto final.

4.2. Efeito do pH sobre o grau de dissociação do dispersante

Conforme discutido no item 2.3.4, o grau de dissociação dos grupos carboxílicos presentes ao longo da macromolécula varia em função das condições de pH do meio. Dessa maneira, a fração de sítios negativos ao longo das cadeias pode variar significativamente, podendo originar moléculas altamente carregadas ou praticamente neutras.

A Figura 10 ilustra a variação do pH de uma solução diluída de poliacrilato de amônio PA-NH₄ (0,05 g/mL) em função da adição de ácido nítrico HNO₃ (0,1M). Uma análise um pouco mais detalhada da curva obtida permite a identificação de três regiões distintas. Inicialmente, pequenas adições de ácido nítrico resultam em variação significativa do pH da solução. Ocorrendo, por meio de reação com os íons H₃O⁺, a neutralização dos grupos carboxilato (COO⁻) presentes nesta categoria de dispersante, verifica-se que adições subsequentes de ácido nítrico resultam em uma pequena variação do pH da solução. Finalmente, para elevados teores de ácido nítrico adicionado, verifica-se, de forma similar à primeira região destacada, uma tendência de variação acentuada do pH da solução.

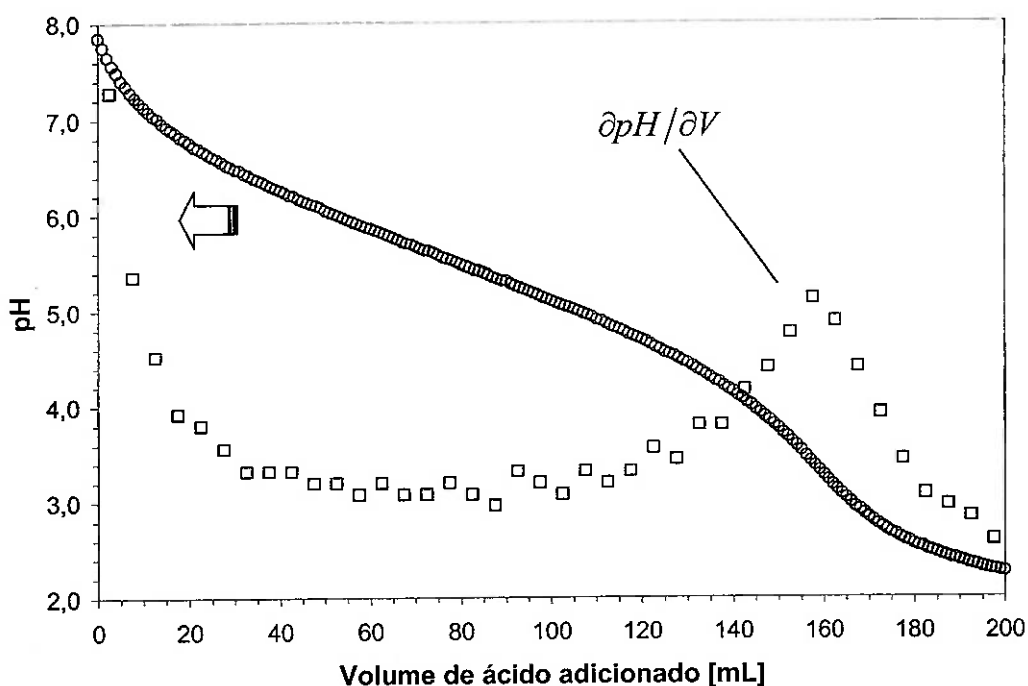


Figura 10: Variação do pH de uma solução diluída de PA-NH₄ (0,05 g/mL) em função da adição de HNO₃ (0,1M).

Este tipo de comportamento dá origem, quando considerada a primeira derivada ($\partial pH / \partial V$), a uma curva apresentando dois picos responsáveis pela delimitação de uma região na qual verifica-se a ocorrência de um mínimo. O valor de pH coincidente com o de ocorrência deste mínimo ($\partial^2 pH / \partial V^2 = 0$), ou seja, o valor para o qual identifica-se a inflexão na curva $pH = f(V)$, equivale ao pK . O valor

encontrado corresponde a aproximadamente 5,7, e, portanto, apresenta-se coerente com o valor aproximado de 5,9 apresentado na ref. [5]. Uma vez identificado o valor de pK , torna-se possível, mediante aplicação da equação (16), a determinação da fração de grupos funcionais dissociados (α) em função de diferentes condições de pH.

Em geral, para o caso de polieletrólitos apresentando ácidos carboxílicos como grupos funcionais, tem-se que o grau de dissociação aumenta em função da elevação do pH. Conforme apresentado na **Figura 11**, para valores de pH superiores a 7,7, o grau de dissociação dos grupos funcionais é elevado, de modo que a fração dissociada atinge valores próximos a 100%. A redução do pH para valores em torno de 3,7 implica em redução drástica do grau de dissociação dos grupos funcionais, de modo que a fração dissociada tende a zero.

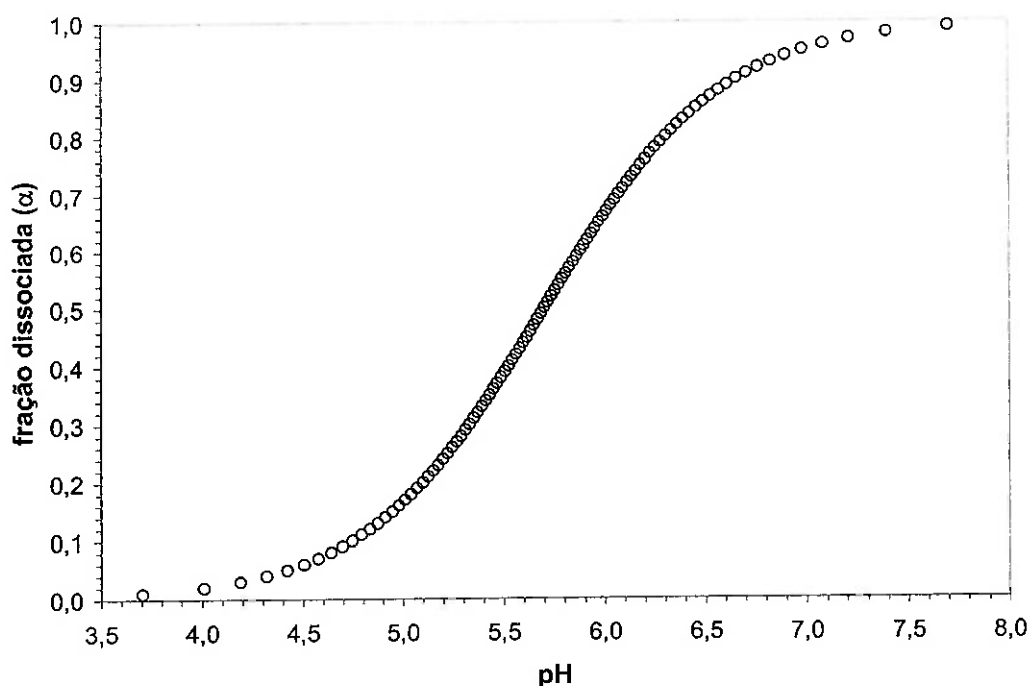


Figura 11: Efeito do pH sobre a fração de grupos funcionais dissociados para o sal poliacrilato de amônio (peso molecular: ~ 3500 g/mol).

Verifica-se, portanto, que o pH desempenha papel fundamental na determinação da eficiência do mecanismo de estabilização eletro-estérico. Além de contribuir de forma direta para a alteração da quantidade de cargas geradas, pode

também desempenhar papel de extrema relevância na determinação da configuração espacial do revestimento polimérico em torno das partículas.

4.3. Avaliação da Eficiência de Adsorção

4.3.1. Verificação da aplicabilidade do método “zeta-sorption” em diferentes condições de pH

Conforme apresentado e sugerido no item 3.2.4, a condição necessária para a possibilidade de aplicação do método corresponde a uma total invariância ou ainda uma variação insignificante do pH do sistema em função da adição do dispersante (solução diluída apresentando pH igual ao da suspensão). Conforme discutido no item 2.3.1, variações significativas de pH proporcionam uma alteração da distribuição superficial de cargas, que por sua vez também contribui para uma alteração da eficiência de adsorção em função da geração ou eliminação de sítios superficiais disponíveis para o ancoramento das cadeias poliméricas.

Como ponto de partida inicial do trabalho em questão, foi feito o monitoramento da variação do pH de uma suspensão (2% em volume de sólidos) em função da adição de uma solução diluída de dispersante apresentando pH equivalente quando consideradas diferentes condições iniciais de pH. O intervalo de pH selecionado para análise compreende uma faixa extensa para que a aplicabilidade do método possa ser verificada para diferentes configurações de distribuição de cargas na superfície. A **Figura 12** ilustra os resultados obtidos na forma de um gráfico do valor absoluto da variação relativa do pH em função da concentração total de dispersante (expressa em termos de miligramas de total ativo por grama de alumina) introduzida no sistema.

A adição do polieletrólito, quando considerado $\text{pH}_{\text{inicial}}$ ácido com relação ao pH_{pie} , implica em aumento significativo do pH (deslocamento para valores mais alcalinos) independente da quantidade de dispersante adicionada. O efeito é mais pronunciado à medida que o pH inicial é deslocado para valores mais ácidos. Analisando-se o perfil das curvas obtidas, verifica-se uma variação acentuada para baixas concentrações de dispersante e também a tendência de alcance de um valor constante (saturação) a partir de uma concentração limite mínima de dispersante.

A ocorrência de variação significativa de pH inviabiliza a aplicação do método “*zeta-sorption*”. Havendo um aumento significativo do pH, os resultados posteriormente obtidos tendem a se apresentar subestimados em função de uma redução da afinidade existente entre a superfície apresentando um excesso de sítios negativos e o polieletrólito.

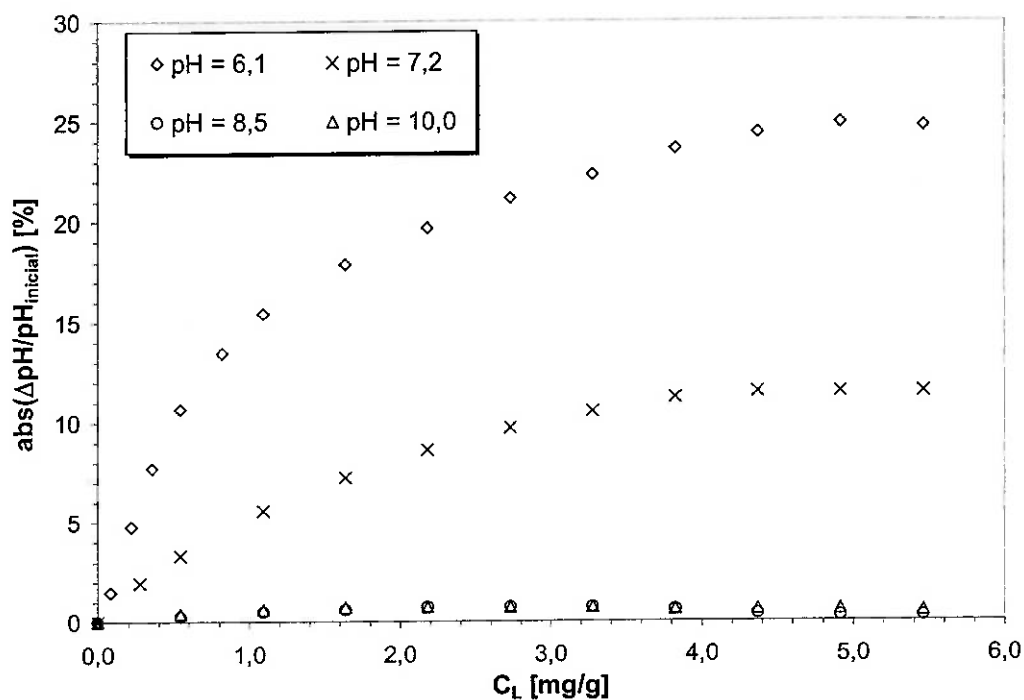


Figura 12: Valor absoluto da variação relativa do pH em função da concentração de dispersante (total ativo) adicionado.

Quando considerado $pH_{inicial}$ alcalino com relação ao pH_{pie} , tem-se que a adição do polieletrólito promove, até uma determinada concentração limite de dispersante, um aumento do pH (deslocamento para valores mais alcalinos) imediatamente seguido por uma redução e tendência de retorno ao valor inicial. A magnitude desta variação, da mesma forma que para $pH_{inicial} \approx pH_{pie}$, é praticamente desprezível já que atinge valores máximos inferiores a 1%. Considerados os possíveis erros experimentais envolvidos, assume-se que uma variação dessa magnitude possa ser desprezada e comprova-se, portanto, a possibilidade de aplicação do método “*zeta-sorption*”.

4.3.2. *Físico-química de superfície aplicada ao fenômeno de adsorção*

O fenômeno de variação do pH em função da adsorção de uma determinada espécie química pode ser interpretado como uma ferramenta adotada pelo sistema com o intuito de provocar alguma alteração em sua configuração capaz de promover uma redução energética e permitir o restabelecimento de um novo equilíbrio.

Para o caso específico de adsorção de uma espécie iônica sobre uma superfície cristalina, tem-se que a ocorrência de interação proporciona a neutralização, mesmo que não definitiva, de um sítio superficial previamente disponível. Tal eliminação acarreta um desequilíbrio no que se refere à proporção de diferentes sítios superficiais presentes e como consequência induz a ocorrência de variação de pH com o objetivo de estabelecimento de uma renovada proporção relativa e também de uma nova distribuição de cargas ao longo da superfície.

As idéias acima propostas podem ser aplicadas em conjunto com o conteúdo apresentado nos itens 2.3.1, 2.3.2 e 2.3.4 para justificar a ocorrência de variação do pH em função da adição do polieletrólito. De forma complementar, permite que sejam feitas suposições acerca de possíveis interações entre espécies iônicas presentes e grupos superficiais.

Como primeiro exemplo considera-se o caso em que o $\text{pH}_{\text{inicial}} < \text{pH}_{\text{pie}}$. Tal condição implica em um valor de potencial zeta inicial (ζ_{intr}) positivo. Este tipo de configuração favorece a aproximação e o posterior ancoramento de polieletrólitos aniônicos desde que haja disponibilidade de sítios superficiais. A substituição (reação de coordenação) de íons hidroxila (OH^-) ou grupos OH_2^+ presentes na superfície das partículas (adsorvente) por íons carboxilato (COO^-) presentes ao longo da cadeia polimérica (adsorvato) promove, em função do deslocamento dos equilíbrios representados nas equações (1) e (2), um acréscimo do pH. Não fica descartada a possibilidade de formação de complexos capazes de neutralizar grupos superficiais, porém supõe-se que a formação dos mesmos seja dificultada em função da presença de um impedimento físico (revestimento polimérico) responsável pelo isolamento da superfície com relação ao meio e da atuação de repulsão de origem eletrostática entre os íons NO_3^- e COO^- .

Considera-se também o caso em que o $\text{pH}_{\text{inicial}} > \text{pH}_{\text{pie}}$, ou seja, condição na qual verifica-se um potencial zeta inicial (ζ_{intr}) negativo. Apesar deste tipo de configuração dificultar a aproximação e o ancoramento das cadeias poliméricas, favorece, em contrapartida, a aproximação de cátions capazes de formar complexos e promover a neutralização de grupos superficiais de sinal oposto. A ocorrência deste fenômeno promove uma redução do pH em função do deslocamento dos equilíbrios representados nas equações (1) e (2).

Propõe-se que características das espécies iônicas presentes e do conjunto partícula/revestimento polimérico sejam determinantes no que se refere à dinâmica de adsorção. A mobilidade iônica em solução é determinada por características intrínsecas dos íons tais como: raio iônico, valência e raio de hidratação^[18], podendo afetar de forma significativa o grau de dificuldade de aproximação dos íons com relação à superfície. Admite-se também que fatores tais como quantidade adsorvida e grau de dissociação do polieletrólito determinem o tipo de configuração adotada pelo revestimento polimérico existente em torno das partículas, contribuindo para uma maior ou menor capacidade de isolamento da superfície.

4.3.3. Método “zeta-sorption” vs. Métodos convencionais

Uma vez determinadas as condições nas quais são satisfeitos os critérios de aplicabilidade do método previamente estabelecidos, resta verificar a validade do mesmo através de comparação com resultados obtidos por meio de procedimentos experimentais convencionalmente adotados.

Rotinas experimentais tradicionalmente empregadas na determinação de isotermas de adsorção consistem de etapa inicial de separação das fases líquida e sólida por centrifugação ou filtração e de etapa posterior envolvendo análise química quantitativa do sobrenadante para determinação da quantidade remanescente em solução. A determinação da quantidade adsorvida é efetuada subtraindo-se o valor da quantidade remanescente em solução encontrado da quantidade de total ativo adicionada.

Titulação potenciométrica representa uma das diversas técnicas experimentais propostas para realização da análise química quantitativa do sobrenadante. Baseia-se em uma curva de calibração relacionando a quantidade remanescente em solução

com o volume de ácido ou base adicionado e normalmente exige a aplicação de fator de correção visando descontar o efeito da presença de material sólido residual em suspensão no sobrenadante. Destaca-se, portanto, a necessidade de um controle muito rigoroso das etapas envolvidas com o intuito de minimizar ao máximo os erros envolvidos.

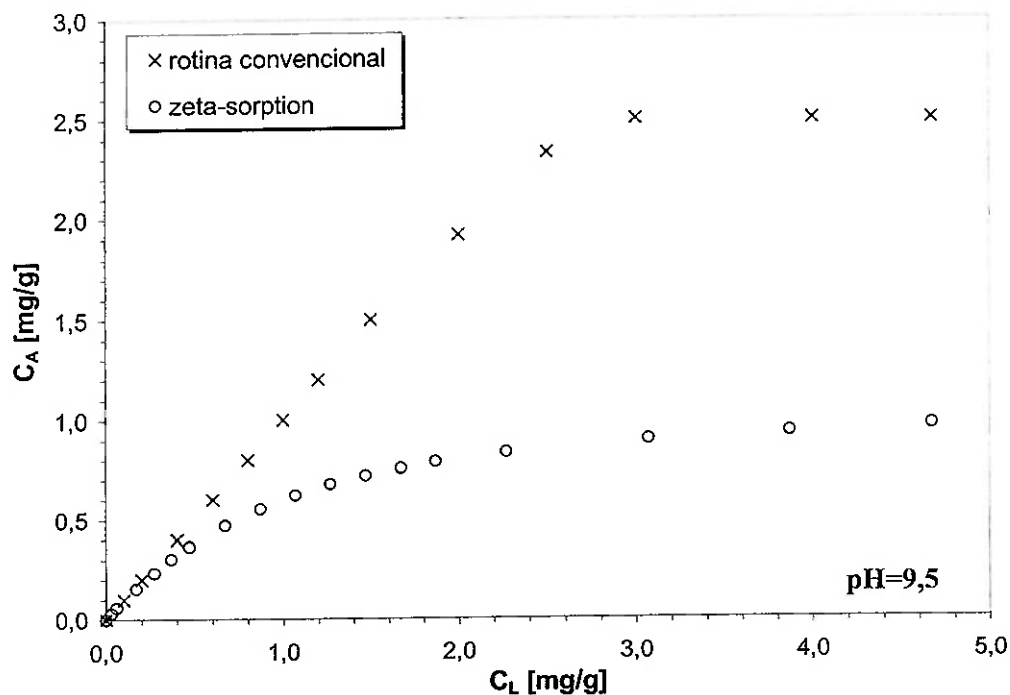


Figura 13: Concentração de PA-NH₄ adsorvido na superfície da alumina em função da concentração (total ativo) de dispersante. Comparativo entre os resultados obtidos via adoção de rotinas convencional (extraído da ref.5) e alternativa (“zeta-sorption”).

A Figura 13 apresenta curvas obtidas via adoção de rotinas convencional^[5] e alternativa (“zeta-sorption”) relacionando as quantidades de dispersante adsorvida e adicionada, sendo ambas expressas em termos de miligramas de total ativo por grama de alumina. Verifica-se que os resultados apresentados não estão de acordo e ao mesmo tempo propõe-se, com base nas justificativas apresentadas em seqüência, que os resultados obtidos via adoção de rotina convencional estejam superestimados em função da proposição e implementação de fator de correção e seleção de parâmetros de centrifugação ambos inadequados.

Avaliação detalhada do procedimento experimental adotado por Davies e Binner^[5] associada à comparação com resultados experimentais apresentados no presente trabalho permitem a identificação de fatores que possam ter contribuído para uma estimativa majorada da quantidade adsorvida.

Fixados parâmetros de caracterização das amostras (fração volumétrica de sólidos (ϕ), concentração de dispersante (C_L) e pH) e de realização de ensaio para avaliação do comportamento reológico (taxa de cisalhamento), verifica-se que as suspensões preparadas e analisadas no presente trabalho apresentam fluidez superior (relação entre os valores de viscosidade na faixa de 0,35 a 0,40) em comparação às amostras analisadas na ref. [5].

Tabela 6: Listagem das propriedades das matérias-primas utilizadas para preparação das dispersões na ref. [5] consideradas relevantes na determinação da eficiência de adsorção. Valores apresentados entre parênteses fazem referência aos materiais utilizados no presente trabalho.

A-16 SG[®]	
Fabricante: Alcoa World Chemicals Inc.	
Descrição: Óxido de alumínio (classe reativa)	
Área Específica (m ² /g)	9,2 (8,4)
D ₉₀ (µm)	1,2 (1,5)
D ₅₀ (µm)	0,4 (0,4)
D ₁₀ (µm)	0,14 (0,16)
DISPEX[®] A-40	
Fabricante: Allied Colloids Inc.	
Descrição: poliacrilato de amônio (PA-NH₄)	
Massa Molar (g/mol)	~ 3500 (~3500)
Total ativo de sólidos	37,6% (40%)

Levada em consideração, conforme apresentado na **Tabela 6**, a similaridade das matérias-primas utilizadas na preparação das suspensões, propõe-se que a diferença de comportamento reológico esteja associada à inadequação do processo empregado para preparação das dispersões. Agitação ultra-sônica (150 W, 20 kHz) durante intervalo de tempo de 60 s aparentemente apresenta-se como procedimento ineficaz para aquisição de sistema homogêneo disperso. Ineficiência do processo de desaglomeração, associada ao fato de utilização de sistema relativamente concentrado (37% em volume de sólidos) para determinação das isotermas de

adsorção, pode ter comprometido a eficiência de adsorção e contribuído para um aumento da concentração de dispersante remanescente em solução (C_S).

A centrifugação a uma rotação de 2800 rpm durante um intervalo de tempo de 60 min foi insuficiente para separação efetiva das duas fases presentes, tendo sido verificada a presença de uma quantidade residual de alumina presente em suspensão^[5]. A proposição de um fator de correção visando eliminar tal efeito não leva em consideração a dependência existente entre o grau de eficiência do processo de centrifugação e o grau de dispersão do sistema. A redução do grau de dispersão do sistema (presença de flocos e aglomerados) tende a facilitar a separação das fases presentes. De acordo com suposições apresentadas na ref. [5], adições de PA-NH₄ na faixa de 0,31 a 0,76 mg/g resultariam em eficiência de adsorção máxima, ou seja, o total adicionado deveria necessariamente equivar ao total adsorvido, resultando em concentração de dispersante remanescente em solução nula. Resultados experimentais não satisfizeram a exigência acima proposta, e sendo assim, o total quantificado foi subtraído dos demais valores determinados para concentrações de dispersante (C_L) crescentes.

Tal procedimento, considerando-se que o total quantificado esteja preferencialmente relacionado à ineficiência do processo de adsorção, em função das condições de análise, e não à presença de uma quantidade residual de alumina presente em suspensão, proporciona um acréscimo da quantidade adsorvida (C_A) indiretamente determinada e portanto tende a superestimar os resultados obtidos.

Evidências experimentais apresentadas na ref. [35] indicam e confirmam a possibilidade de alteração (redução) da quantidade de espécies coloidais (macromoléculas) remanescente em solução no sobrenadante quando da implementação de parâmetros de centrifugação inadequados. Da mesma forma como discutido anteriormente, tal efeito contribui para mascarar os resultados obtidos no sentido de majorar a quantidade adsorvida (C_A).

A Figura 14 apresenta os espectros de FTIR de duas amostras de solução de dispersante: uma centrifugada e outra não centrifugada. A banda de absorção observada na vizinhança de 1100 cm⁻¹ corresponde à ligação C-O presente no radical carboxila do PA-NH₄. A relação entre as áreas dos picos de absorção indicam uma redução de aproximadamente 16% da concentração de total ativo presente.

Com o intuito de apresentar uma análise comparativa entre os resultados obtidos via adoção de rotinas convencional e alternativa (“*zeta-sorption*”) considere-se uma concentração (total ativo) de dispersante igual a 6,0 mg/g. A diferença entre os limites de saturação experimentalmente determinados, de acordo com os resultados apresentados na **Figura 13**, corresponde a 1,5 mg/g. Assumindo-se que os resultados obtidos via rota alternativa estejam mais próximos das condições reais, tem-se que uma quantidade equivalente a 5,0 mg/g deveria permanecer em solução. A relação entre os dois valores previamente apresentados indica que a quantidade adsorvida determinada via rotina convencional apresenta-se superestimada em aproximadamente 30%. Tal valor apresenta-se elevado em comparação aos 16% inicialmente proposto como fator de majoração dos resultados apresentados. Fatores como adoção de ciclos repetidos de centrifugação (2x) propostos na ref. [5] com o intuito de minimizar a quantidade de alumina residual presente em suspensão podem contribuir para a ocorrência de erros cada vez mais significativos.

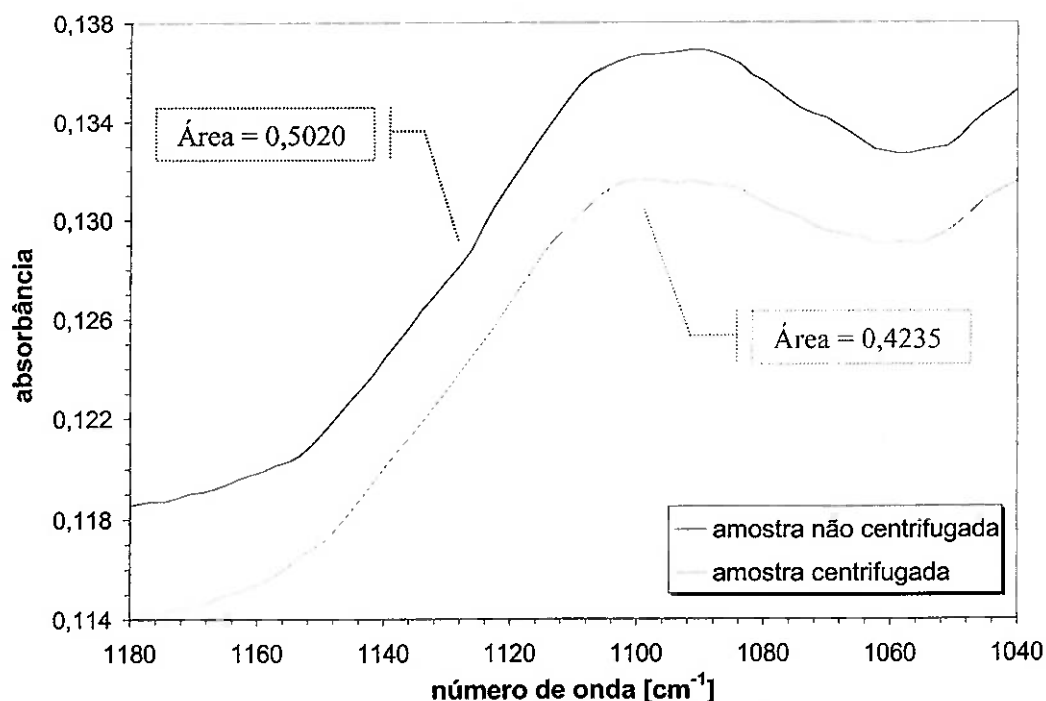


Figura 14: Efeito do processo de centrifugação sobre o espectro de infravermelho de uma solução de PA-NH₄ (15 mg/mL). Detalhe da região compreendendo os comprimentos de onda (λ) no intervalo de 8,48–9,62 μm .

Coincidência das curvas apresentadas na **Figura 13** para valores reduzidos de concentração de PA-NH₄ seguido de afastamento progressivo em função do aumento dos valores de C_L pode representar forte indicio de ocorrência dos erros acima apresentados e extensivamente discutidos. Ocorrência de aumento do raio hidrodinâmico das partículas em função da adsorção do polieletrólito, desconsiderado pelo modelo proposto por O'Bryen^[32] para conversão do sinal acústico (ESA) em valores de potencial zeta (ζ), tende a minorar os valores de potencial zeta para concentrações de dispersante crescentes. Tal efeito pode contribuir para que os dados de adsorção determinados via rotina alternativa ("*zeta-sorption*") estejam ligeiramente subestimados.

Assume-se, no entanto, que os resultados obtidos via adoção de rotina alternativa ("*zeta-sorption*") forneçam resultados mais coerentes com situações práticas reais.

4.3.4. Influência do pH sobre a eficiência de adsorção

Conforme discutido no item 2.3.3, a carga superficial é determinada pela somatória entre as cargas originadas pela reação da superfície com o meio e as cargas elétricas associadas à molécula adsorvida. Sendo assim, no caso dos polieletrólitos, o potencial zeta é determinado pela combinação do número relativo de sítios dissociados (NRS) do polieletrólito com as cargas existentes na superfície das partículas^[6].

De acordo com as curvas apresentadas na **Figura 15**, verifica-se que para valores de pH básicos com relação ao ponto isoelétrico ($\text{pH}_{\text{pie}}=8,3$), a adsorção de polieletrólito carregado negativamente torna os valores de potencial zeta ainda mais negativos. Tal aumento em módulo é verificado até que se atinja uma quantidade crítica de polieletrólito (saturação da superfície), acima da qual o potencial zeta permanece constante e todo o excesso de dispersante adicionado permanece em solução contribuindo para o aumento da força iônica do meio. O aumento do pH promove o aumento em módulo do potencial zeta inicial (ζ_{intr}), quantificado na faixa de -2,2, -8,8 e -12,5 mV para valores de pH iguais a, respectivamente, 8,5, 9,3 e 10,0.

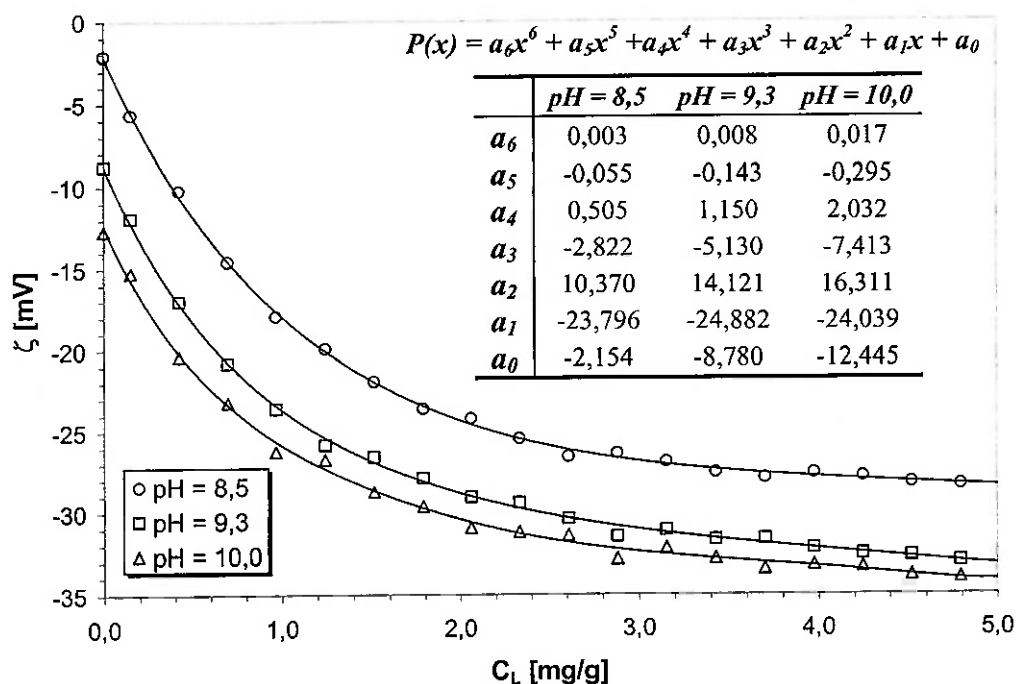


Figura 15: Variação do potencial zeta em função da concentração (total ativo) de dispersante para diferentes condições de pH. Tabela indicando os diferentes termos das linhas de tendência (polinomial) ajustadas.

A disposição linear dos pontos experimentais de uma curva $(C_A/C_S) = f(C_A)$ indicaria a validade do modelo proposto por Langmuir para representar os dados de adsorção obtidos^[37]. A descrição de um processo de adsorção por meio da aplicação da teoria proposta por Langmuir^[19, 27] limita-se a situações particulares para as quais assume-se a validade das seguintes considerações:

- (i) a espécie adsorvida forma uma monocamada ao interagir com sítios superficiais considerados indistintos e distribuídos de maneira uniforme ao longo da superfície.
- (ii) a energia envolvida no processo de adsorção independe do grau de recobrimento da superfície.

Uma variação significativa da carga superficial* das partículas em decorrência da adsorção do PA-NH₄, conforme ilustrado na **Figura 15**, inviabiliza a consideração de um valor constante para a energia envolvida no processo de adsorção. Como

* A partícula de alumina e a camada polimérica (revestimento) adsorvida são consideradas como sendo uma unidade. O termo "carga superficial" deve ser interpretado da mesma maneira.

conseqüência, descarta-se a possibilidade de aplicação da equação proposta por Langmuir para representar a eficiência de adsorção do sistema em questão.

O Teorema da Interpolação proposto por Sposito^[36] determina que um processo de adsorção pode ser representado matematicamente por uma equação do tipo “*Two-Surface Langmuir*” desde que satisfeita a seguinte condição: o coeficiente de distribuição (C_A/C_S) apresenta-se como uma função finita decrescente da quantidade adsorvida (C_A) e intercepta o eixo das abcissas para um determinado valor finito de C_A .

Uma análise das curvas apresentadas na **Figura 16** permite a verificação de satisfação da condição de aplicabilidade do modelo “*Two-Surface Langmuir*”. A **Tabela 7** apresenta uma compilação dos parâmetros de ajuste da equação (17) para diferentes condições de pH.

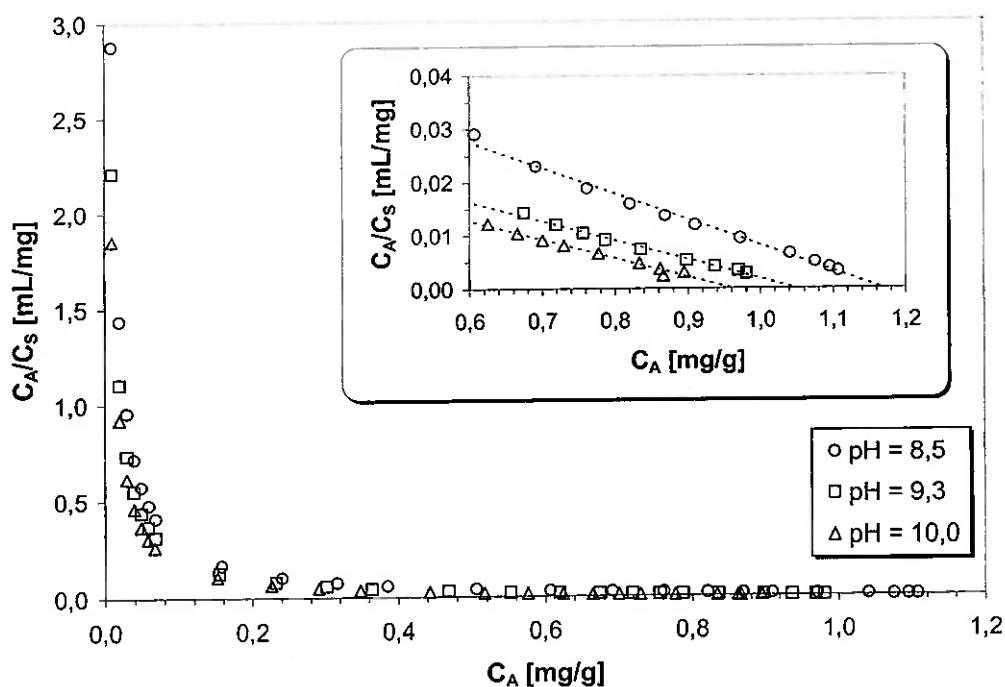


Figura 16: Coeficiente de distribuição K_D em função da quantidade adsorvida para diferentes condições de pH. O gráfico mostra, em destaque, a região para a qual verifica-se coeficiente de distribuição tendendo a zero.

A extrapolação das curvas representadas na **Figura 16** para valores de coeficiente de distribuição nulos (intercepto com o eixo x) permite a determinação da quantidade limite de saturação da superfície expressa em termos de miligramas de

adsorvato por grama de alumina (adsorvente). Resultados experimentais demonstram que o limite de saturação decresce em função do aumento do pH, atingindo magnitude da ordem de 1,16, 1,05 e 0,96 mg/g para valores de pH iguais a, respectivamente, 8,5, 9,3 e 10,0.

Tabela 7: Parâmetros utilizados para aplicação do modelo "Two-Surface" Langmuir. Resultados experimentais obtidos com auxílio das curvas apresentadas na Figura 16.

pH	α_1/α_0	$\alpha_0^2/ \alpha_1 $	β_0/β_1	β_0
8,5	-146,0205	0,0297	-0,0488	1,1639
9,3	-112,6663	0,0296	-0,0364	1,0495
10,0	-94,6306	0,0295	-0,0356	0,9607
pH	b_1	K_1	b_2	K_2
8,5	0,0297	146,0205	1,1342	0,0488
9,3	0,0296	112,6663	1,0199	0,0364
10,0	0,0295	94,6306	0,9312	0,0356

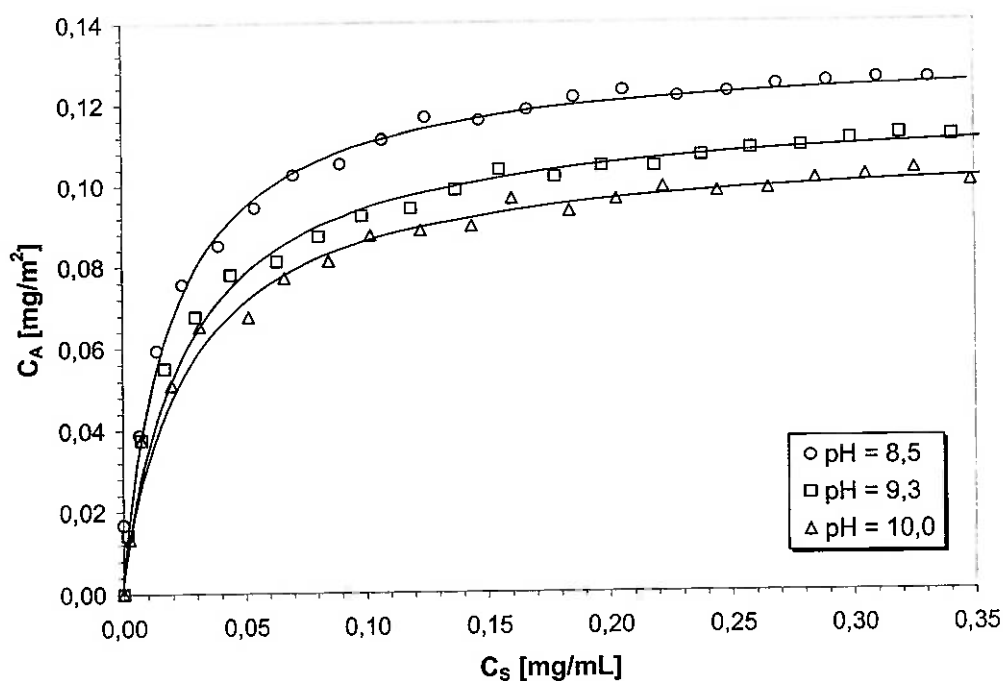


Figura 17: Concentração de PA-NH₄ adsorvida na superfície da alumina em função da concentração remanescente em solução para diferentes valores de pH.

A Figura 17 mostra que a quantidade de dispersante adsorvida na superfície da partículas de Al₂O₃ sofre um acréscimo em função da redução do pH (deslocamento para valores mais ácidos). Nessas condições, além de estar disponível

uma maior quantidade de sítios superficiais para ancoramento das cadeias poliméricas, tem-se que a superfície das partículas está carregada negativamente com menor intensidade. Esta somatória de fatores contribui para uma redução do efeito de repulsão eletrostática entre o polieletrólito carregado negativamente e os sítios negativos presentes na superfície, favorecendo a aproximação e o ancoramento das cadeias poliméricas.

O termo a_I destacado na **Figura 15** indicaria a capacidade de geração de carga por unidade de concentração referente à espécie adsorvida quando considerada eficiência de adsorção máxima igual a 100%. Propõe-se que o grau de dissociação do polieletrólito esteja relacionado com esta grandeza. Partindo-se desta hipótese, supõe-se que, para valores de pH superiores a 7,7 (fração dissociada igual a 100%), o termo em questão assumia valor constante. A análise dos resultados obtidos permite a identificação de uma ligeira oscilação, provavelmente associada a erros experimentais, considerada insuficiente para colocá-los em descrédito.

Considerando-se que um potencial zeta de 30 mV em módulo seja suficiente para promover a dispersão e manter a estabilidade do sistema, fica evidenciada a possibilidade de aquisição de sistemas estabilizados sem haver a necessidade de forçar o deslocamento do pH para valores extremos.

4.3.5. Influência da temperatura sobre a eficiência de adsorção

De acordo com os resultados apresentados na **Figura 18**, verifica-se que o aumento da temperatura promove uma redução do valor do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ do sistema. Os valores de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ encontrados para as temperaturas de 25, 35 e 45°C correspondem, respectivamente, a 8,8, 8,3 e 8,1.

O aumento da temperatura promove, também, a redução do ponto isoelétrico do sistema (deslocamento para valores mais ácidos) como mostrado na **Figura 9**. Considerada a situação em que o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ é básico com relação ao pH_{pie} , tem-se que o potencial zeta inicial (ζ_{intr}) apresenta valores negativos. A elevação da temperatura implica em redução em módulo do potencial zeta inicial. Os valores de ζ_{intr} encontrados para as temperaturas de 25, 35 e 45°C correspondem, respectivamente, a -4,1, -1,8 e -0,9 mV.

A adsorção de polieletrólito carregado negativamente torna os valores de potencial zeta ainda mais negativos. Tal aumento em módulo é verificado até que se atinja uma quantidade crítica de polieletrólito (saturação da superfície), acima da qual o potencial zeta permanece constante. Apesar do aumento da temperatura provocar uma modificação na distribuição superficial de cargas no sentido de se aproximar da neutralidade da superfície, verifica-se uma capacidade mais acentuada de geração de cargas em função da adsorção do polieletrólito. Os valores de potencial zeta (ζ) encontrados para as temperaturas de 25 e 45°C, quando considerada uma concentração de dispersante (total ativo) equivalente a 5,0 mg/g, correspondem, respectivamente, a -33,5 e -35,5 mV.

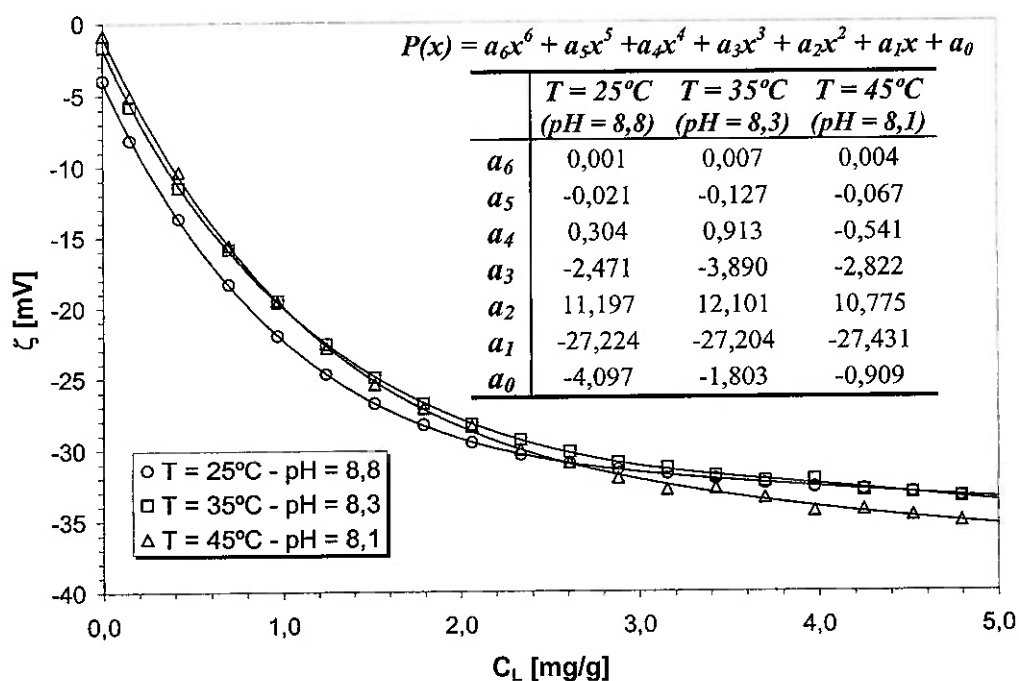


Figura 18: Variação do potencial zeta em função da concentração (total ativo) de dispersante para diferentes condições de temperatura e pH. Tabela indicando os diferentes termos das linhas de tendência (polinomial) ajustadas.

A Figura 19 mostra que o limite de saturação sofre um acréscimo em função da elevação da temperatura. Os valores encontrados para as temperaturas de 25, 35 e 45°C correspondem, respectivamente, a 1,14, 1,25 e 1,35 mg/g. Esta tendência de aumento do limite de saturação não pode ser associada única e exclusivamente ao fator temperatura. Os resultados apresentados na Figura 16 indicam que o pH, ou

ainda, que a densidade líquida de carga superficial apresenta significativa influência sobre o mesmo em virtude da alteração do número de sítios superficiais disponíveis para ancoramento das cadeias poliméricas. Modificação da proporção relativa e do número total de sítios superficiais proporciona intensificação ou abrandamento do efeito de repulsão eletrostática entre o polieletrólito carregado negativamente e as partículas.

A capacidade acentuada de geração de cargas em função da elevação da temperatura associa-se a um possível aumento da eficiência de adsorção, considerado que o grau de dissociação do polieletrólito mantenha-se inalterado no intervalo de pH e temperatura considerados.

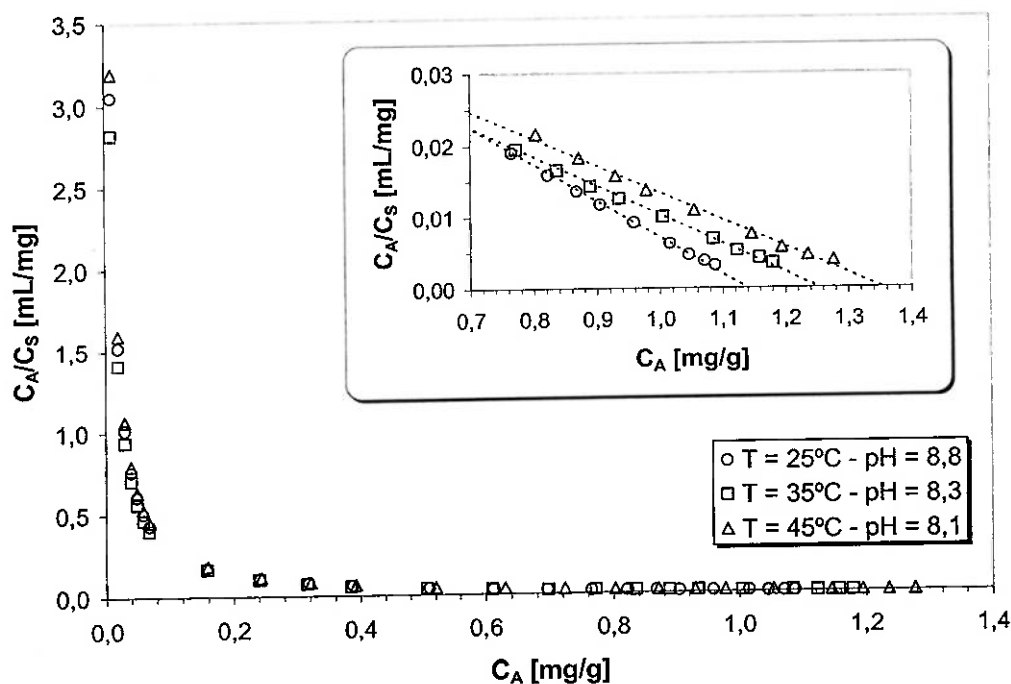


Figura 19: Coeficiente de distribuição K_D em função da quantidade adsorvida para diferentes condições de temperatura e pH. O gráfico mostra, em destaque, a região para a qual verifica-se coeficiente de distribuição tendendo a zero.

Uma análise das curvas apresentadas na Figura 19 permite a verificação de satisfação da condição de aplicabilidade do modelo “Two-Surface” Langmuir. A Tabela 8 apresenta uma compilação dos parâmetros de ajuste da equação (17) para diferentes condições de temperatura e pH.

Tabela 8: Parâmetros utilizados para aplicação do modelo "Two-Surface" Langmuir. Resultados experimentais obtidos com auxílio das curvas apresentadas na Figura 19.

T	α_1/α_0	$\alpha_0^2/ \alpha_1 $	β_0/β_1	β_0
25°C (pH=8,8)	-154,6009	0,0297	-0,0514	1,1401
35°C (pH=8,3)	-143,0852	0,0297	-0,0408	1,2525
45°C (pH=8,1)	-161,7980	0,0297	-0,0379	1,3536

T	b_1	K_1	b_2	K_2
25°C (pH=8,8)	0,0297	154,6009	1,1104	0,0514
35°C (pH=8,3)	0,0297	143,0852	1,2228	0,0408
45°C (pH=8,1)	0,0297	161,7980	1,3239	0,0379

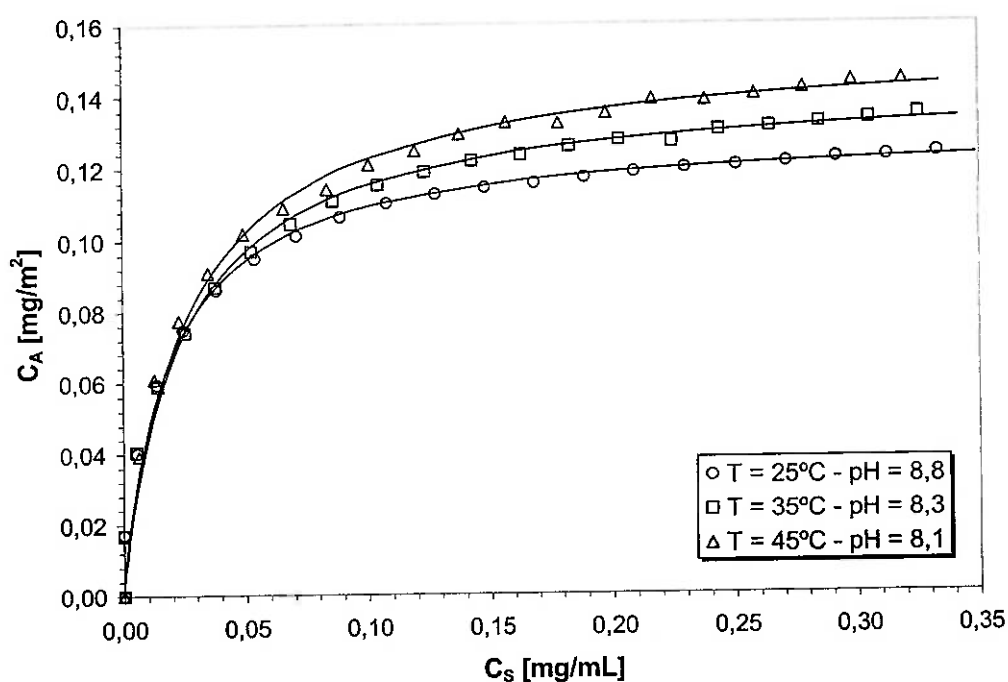


Figura 20: Concentração de PAA-NH₄ adsorvido na superfície da alumina em função da concentração remanescente em solução para diferentes condições de temperatura e pH.

A Figura 20 mostra que a quantidade de dispersante adsorvida na superfície das partículas de Al₂O₃ sofre um acréscimo em função da elevação da temperatura. Este tipo de comportamento está também associado à redução do pH (deslocamento para valores mais ácidos) e conseqüente redução da densidade líquida de carga superficial. Nessas condições, além de estar disponível uma maior quantidade de sítios superficiais para ancoramento das cadeias poliméricas, tem-se que a superfície das partículas está carregada negativamente com menor intensidade. Esta somatória

de fatores contribui para uma redução do efeito de repulsão eletrostática entre o polieletrólito carregado negativamente e os sítios negativos presentes na superfície, favorecendo a aproximação e o ancoramento das cadeias poliméricas.

Com o intuito de isolar o efeito da temperatura sobre a eficiência de adsorção, foi feito um ajuste de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ das suspensões, conforme mostrado na **Figura 21**, de tal maneira a assegurar que o potencial zeta inicial (ζ_{intr}) fosse similar. O valor alcançado, em torno de $-1,7$ mV, ocorreu para valores de pH em torno de 8,3 e 8,1 respectivamente para as temperaturas de 25 e 45°C.

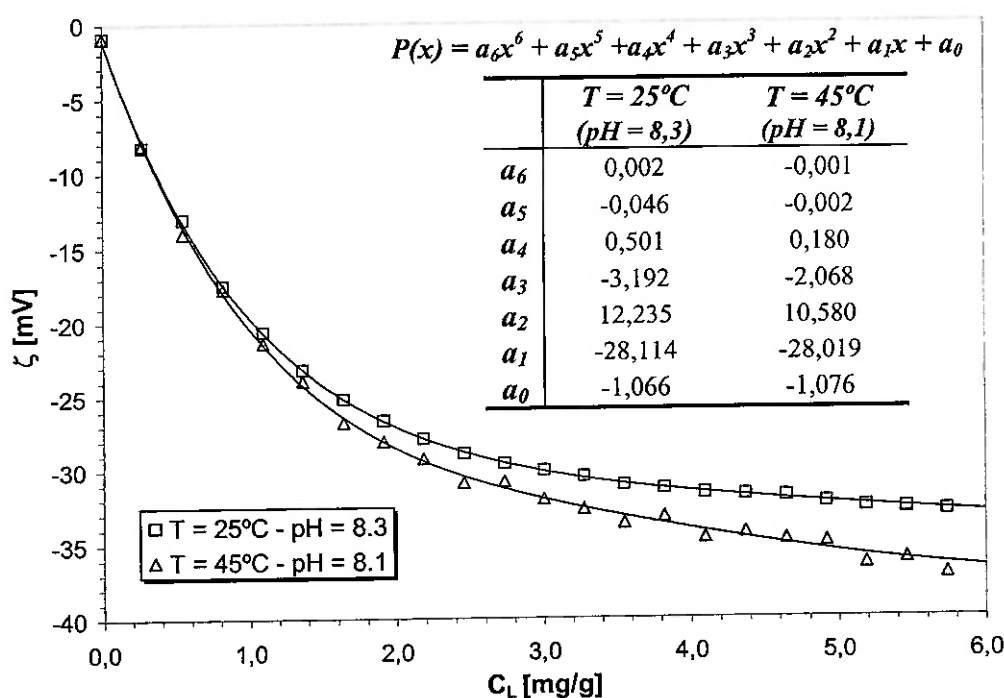


Figura 21: Variação do potencial zeta em função da concentração de dispersante para diferentes temperaturas. Tabela indicando os diferentes termos das linhas de tendência (polinomial) ajustadas.

Da mesma forma que constatado na **Figura 18**, verifica-se que o aumento da temperatura possibilita a geração de cargas com maior grau de eficiência. Considerando-se que o ζ_{intr} seja coincidente para os dois casos, verifica-se que, independente da concentração de dispersante (total ativo), a magnitude do ζ gerado é superior quando considerados valores de temperatura crescentes.

Dependência do grau de dissociação do polieletrólito com a temperatura pode também desempenhar importante papel na determinação da eficiência de adsorção.

Considerando-se, com base na **Figura 11**, que a fração dissociada esteja próxima de 100% para valores de pH superiores a 7,7 quando considerada temperatura ambiente e que a elevação da temperatura contribua para o aumento do grau de dissociação (fixado um valor de pH), fica descartada, para os valores de pH analisados, a contribuição referente à alteração do grau de dissociação do polieletrólito. Similaridade dos valores de a_1 determinados para as diferentes temperaturas reforçam a proposta apresentada.

A **Figura 22** mostra que a quantidade de dispersante adsorvida na superfície da partículas de Al_2O_3 sofre um acréscimo em função do aumento da temperatura. Fica comprovado, portanto, que a elevação da temperatura não compromete o estado de dispersão do sistema uma vez que favorece um aumento da eficiência de adsorção.

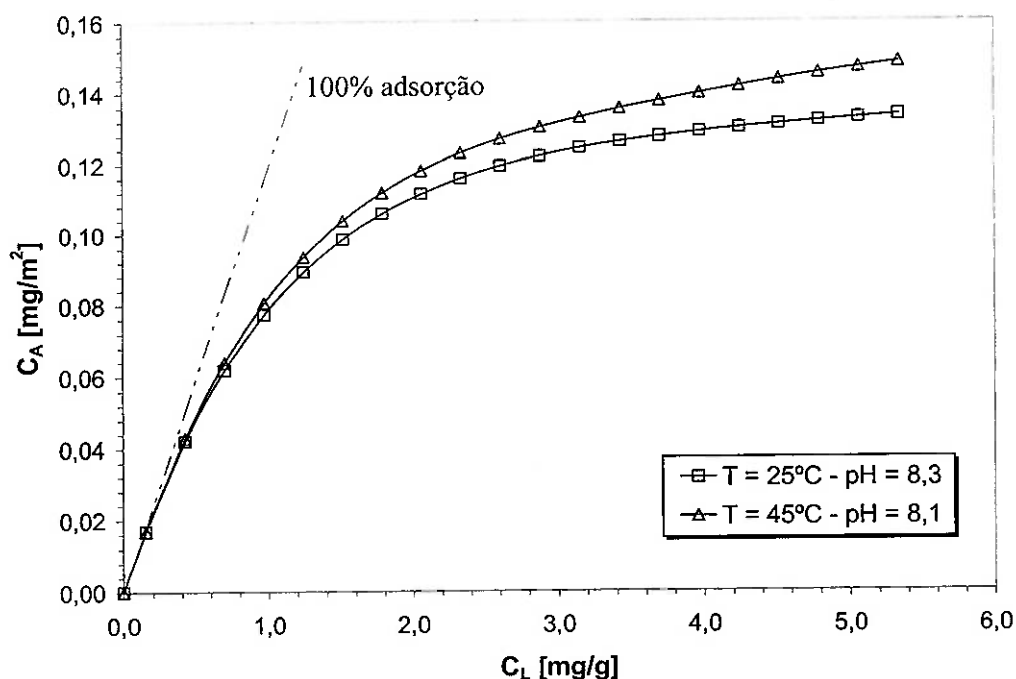


Figura 22: Concentração de PA-NH_4 adsorvido na superfície da alumina em função da concentração (total ativo) de dispersante para diferentes temperaturas. Linha tracejada indica eficiência de adsorção máxima.

De acordo com Lipatov et al.^[48] o fenômeno de adsorção pode ser tanto favorecido quanto desfavorecido pelo aumento da temperatura. Fatores tais como: alteração do comprimento das cadeias poliméricas em virtude de mudança de

configuração espacial, dessorção de espécies já adsorvidas ocasionando a liberação de sítios superficiais (modificação da distribuição de cargas na superfície) e alteração de parâmetros termodinâmicos determinam o aumento ou a redução da eficiência de adsorção do sistema.

4.4. Avaliação do comportamento reológico

4.4.1. Efeito do pH sobre o comportamento reológico de suspensões contendo diferentes carregamentos de sólido

Uma vez que fatores como o pH e a força iônica do meio afetam o grau de dissociação dos grupos ionizáveis do dispersante e a densidade de carga na superfície das partículas, tais parâmetros também influenciam a quantidade adsorvida de macromoléculas bem como a eficiência da deflocação pelo mecanismo de estabilização eletro-estérico. Sendo a viscosidade um reflexo do estado de deflocação de um determinado sistema, tem-se que o comportamento reológico também deve ser influenciado por tais variáveis.

A **Figura 23** ilustra o efeito do pH sobre o comportamento reológico de suspensões contendo diferentes frações volumétricas de sólido. A concentração de dispersante igual a 4,4 mg/g foi adotada com o intuito de assegurar uma condição muito próxima ao limite de saturação da superfície.

Constata-se que o aumento do teor de sólidos implica em aumento da viscosidade para uma mesma concentração de dispersante.

Tanto a redução quanto o aumento do pH provocam um acréscimo significativo da viscosidade aparente. Este efeito tende a ser mais pronunciado com o aumento da fração volumétrica de sólidos presente em suspensão. Este tipo de comportamento exige, quando da utilização de suspensões concentradas, um controle mais rigoroso do pH para evitar maiores problemas em etapas posteriores envolvidas no processo produtivo como um todo.

Variações significativas do comportamento reológico da suspensão podem também contribuir para o não atendimento dos requisitos de especificação do produto. De acordo com Hellebrand et al.^[9] a espessura, após secagem, da fita cerâmica produzida depende de parâmetros geométricos do equipamento (abertura do

conjunto de lâminas), de variáveis de processamento (velocidade de deslocamento e nível do reservatório) e também de propriedades de fluxo da dispersão (viscosidade).

Outro fator a ser levado em consideração é a porcentagem de retração decorrente da eliminação do solvente durante a etapa de secagem. O aumento do conteúdo de sólidos presente tende a otimizar o processo de secagem, em decorrência da diminuição da quantidade de solvente, e ao mesmo tempo minimizar o efeito de retração de tal maneira a reduzir a frequência de ocorrência de trincas. Fica claro, portanto, a necessidade de se trabalhar com sistemas concentrados apresentando propriedades de fluxo bem definidas e acima de tudo um controle muito rigoroso do pH para que a qualidade do produto final esteja assegurada.

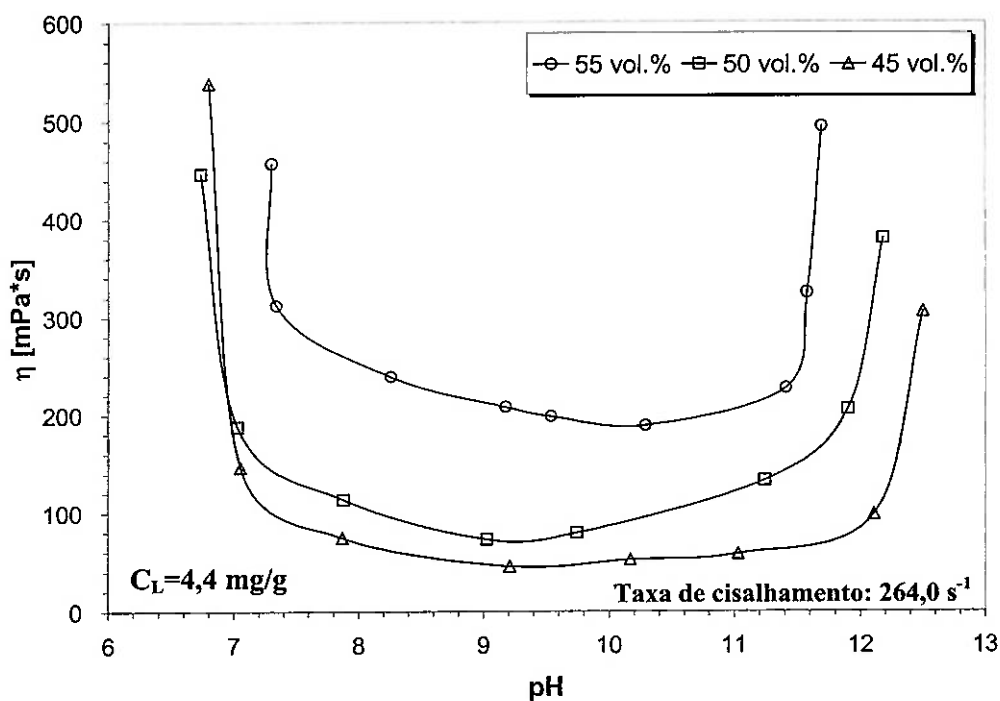


Figura 23: Viscosidade aparente em função do pH para suspensões contendo concentração de dispersante fixa equivalente a 4,4 mg/g e diferentes frações volumétricas de sólido.

O aumento da viscosidade em função do aumento do pH pode ser justificado com auxílio da **Figura 17**. O deslocamento do pH para valores básicos promove uma redução do limite de saturação da superfície, ocasionando dessorção de parte das macromoléculas adsorvidas e aumento da força iônica do meio.

A modificação do pH para valores ácidos promove um aumento do limite de saturação da superfície, possibilitando que o excesso de polímero presente em solução seja adsorvido. A redução do grau de dissociação dos grupos carboxílicos das moléculas de dispersante e a determinação do potencial zeta pela combinação do número relativo de sítios dissociados (NRS) com as cargas existentes na superfície das partículas podem justificar o acréscimo da viscosidade em função da redução do pH. Para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico ($\text{pH}_{\text{pie}}=8,3$), as cargas superficiais positivas neutralizam parte das cargas negativas do polieletrólito, reduzindo a contribuição do efeito de repulsão eletrostática e comprometendo a eficiência do mecanismo de estabilização. Para valores de pH abaixo de 7,7, a redução do grau de dissociação dos grupos funcionais do dispersante, conforme indicado na **Figura 11**, compromete a capacidade de geração de carga para uma mesma quantidade adsorvida.

4.4.2. Efeito da temperatura sobre o comportamento reológico

Diante da dependência da eficiência do mecanismo de estabilização eletroestérico para com variáveis tais como: magnitude do potencial zeta gerado e espessura da camada polimérica adsorvida, o comportamento reológico das suspensões não poderia deixar de também ser influenciado. A **Figura 18** ilustra o efeito do aumento da temperatura sobre a variação do potencial zeta em função da concentração de dispersante. A **Figura 24** ilustra, de forma adicional, o efeito da temperatura sobre o comportamento reológico da suspensão.

Em se tratando de suspensões concentradas, ou seja, contendo 55% em volume de sólidos, verifica-se a necessidade de adição de uma quantidade mínima de dispersante para possibilitar o fluxo do sistema. Independente da concentração de dispersante, as suspensões avaliadas apresentaram comportamento pseudoplástico com tensão de escoamento bem definida.

Dispersões cerâmicas destinadas à prática de colagem em banda devem preferencialmente apresentar comportamento pseudoplástico. A atuação de taxas de cisalhamento elevadas durante a passagem pelo conjunto de lâminas favorece uma redução da resistência ao fluxo oferecida e possibilita a conformação de fitas cerâmicas com espessura reduzida. Durante o processo de secagem, a interrupção da

solicitação mecânica atuante ocasiona a elevação da viscosidade que dá origem a uma tendência de estruturação, decorrente do elevado conteúdo de sólidos presente, responsável pela integridade física da fita conformada.

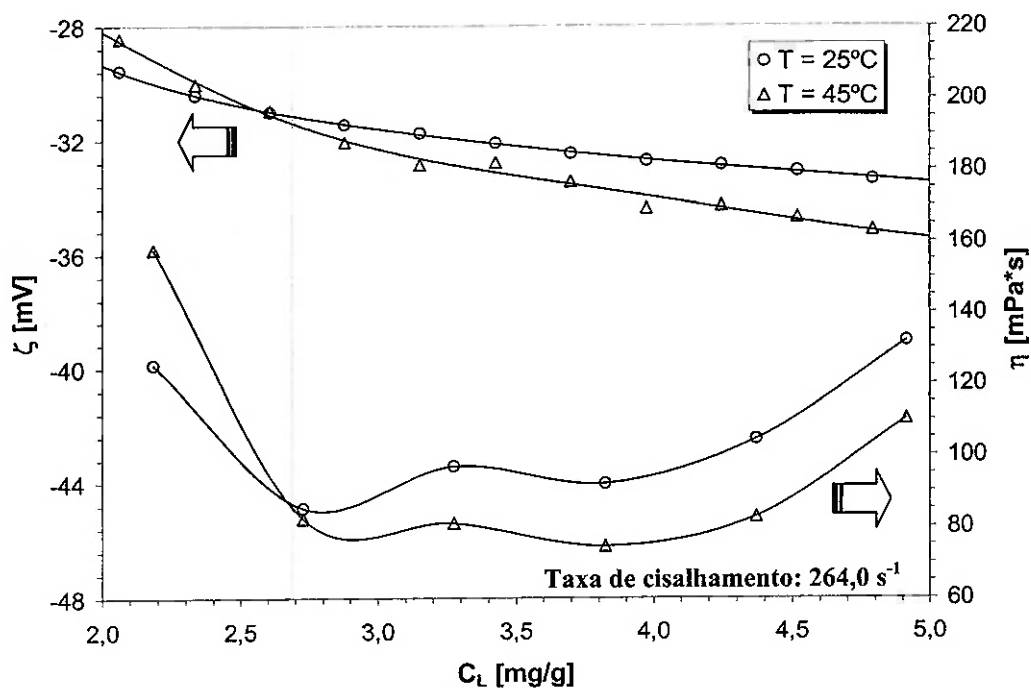


Figura 24: Correlação entre a viscosidade aparente e potencial zeta em função da concentração (total ativo) de dispersante para diferentes temperaturas.

Verifica-se também que as curvas de viscosidade para as diferentes temperaturas se interceptam aproximadamente para o mesmo valor de C_L (2,6 mg/g) para o qual verifica-se o intercepto das curvas de potencial zeta. Para concentrações de dispersante inferiores a 2,6 mg/g, o aumento da temperatura implica na obtenção de valores de viscosidade superiores quando comparados àqueles a temperatura de 25°C . Para concentrações de dispersante superiores a 2,6 mg/g, o aumento da temperatura implica na obtenção de valores inferiores de viscosidade.

Dessa forma, assume-se que o potencial zeta desempenhe papel fundamental sobre o controle do comportamento reológico de suspensões concentradas de alumina submetidas a diferentes temperaturas.

A presença de dois mínimos de viscosidade separados por um máximo intermediário apresenta-se como particularidade das curvas de deflocação apresentadas. Considerada uma fração volumétrica de sólidos igual a 55% em

volume, verifica-se a ocorrência dos mínimos primário e secundário de viscosidade para concentrações de dispersante iguais a $2,8 \pm 0,1$ e $3,8 \pm 0,1$ mg/g.

Comportamento similar foi identificado por outros pesquisadores^[5, 46] que estudaram o comportamento reológico de suspensões concentradas de alumina estabilizadas com polieletrólitos de cadeia longa. Evidências experimentais apresentadas na ref. [5] indicam a ocorrência dos mínimos primário e secundário de viscosidade para concentrações de dispersante iguais a 1,4 e 3,7 mg/g ($\phi=55$ vol.%). Verificação de valores de viscosidade superiores e identificação de concentração de dispersante necessária para alcance do mínimo primário de viscosidade inferior em comparação ao valor relatado no presente trabalho reforçam os argumentos apresentados no item 4.3.3 referentes à inadequação do processo de preparação das amostras no sentido de evidenciar a dependência existente entre a eficiência de adsorção e o estado de aglomeração do sistema.

A justificativa para a ocorrência dos dois mínimos apresentada nas ref. [5, 46] fundamenta-se na possibilidade de mudanças de configuração adotadas pelas cadeias poliméricas que integram a camada de revestimento em torno das partículas. Os modelos propostos apresentam-se apenas como uma racionalização de idéias propostas já que evidências experimentais concretas para comprovação dos mesmos não são apresentadas. Destaca-se, portanto, a necessidade de um estudo mais detalhado do fenômeno em questão com o intuito de identificar possíveis conseqüências práticas no que se refere ao desenvolvimento e otimização de formulações destinadas à prática de colagem em banda.

5. Conclusões

Levando-se em consideração os critérios propostos para verificação da aplicabilidade do método “*zeta-sorption*”, constata-se a validade do mesmo tanto para valores de pH próximos quanto alcalinos com relação ao ponto isoelétrico (pH_{pie}) da alumina. O efeito de variação do pH em função da adição de solução de dispersante ($pH_{normalizado}$) é justificado pelas possíveis interações entre as espécies iônicas presentes em solução e os diferentes sítios superficiais. O mecanismo de variação do pH pode ser considerado como sendo uma “ferramenta de resposta” implementada pelo sistema com o intuito de restabelecer o equilíbrio (proporção relativa) referente à distribuição de cargas superficiais.

A comparação entre os dados de adsorção obtidos via rotina convencional e com o método alternativo (“*zeta-sorption*”) demonstra a possibilidade de superestima dos resultados obtidos via rotina convencional em função da adoção de parâmetros de centrifugação inadequados. Tentativa de separação efetiva das duas fases presentes, desconsiderando-se a relação existente entre a eficiência de separação e o grau de dispersão do sistema, associada à negligência da possibilidade de redução da concentração de dispersante remanescente em solução (sobrenadante) em função do processo de centrifugação (relação peso/tamanho comparável à fração mais fina do material particulado presente) tendem a intensificar os erros envolvidos. A confiabilidade, expressa em termos de maior coerência com situações práticas reais, e a versatilidade do método proposto são reforçadas em função da eliminação da etapa de centrifugação e da condensação do ensaio em um único experimento.

Restrição quanto ao intervalo de pH para o qual verifica-se a aplicabilidade do método “*zeta-sorption*” somada à possibilidade de subestima dos resultados obtidos em função da ocorrência de aumento do raio hidro-dinâmico das partículas, efeito este desconsiderado pelo modelo utilizado para conversão dos valores de sinal acústico (ESA) em potencial zeta (ζ), representam as principais limitações da metodologia experimental proposta.

A eficiência de adsorção do PA-NH₄ sobre a superfície da alumina depende da distribuição e da magnitude das cargas superficiais e também do grau de recobrimento da superfície. Redução do pH e elevação da temperatura provocam um

aumento da eficiência de adsorção. O aumento da eficiência de adsorção não deve, no entanto, ser interpretado como uma garantia de alcance de estabilidade do sistema quando consideradas diferentes condições de pH. Os limites de saturação encontrados para valores de pH crescentes (8,5; 9,3; 10,0) foram respectivamente iguais a 0,14; 0,12 e 0,11 mg/m².

A elevação da temperatura de 25 para 45°C provoca um acréscimo de pouco mais de 15% em massa do limite de saturação da superfície, comprovando a possibilidade de aumento da temperatura de processamento sem que seja verificado comprometimento do grau de estabilidade do sistema e como conseqüência da qualidade do produto final. Sendo assim, reforça-se a idéia de trabalho com dispersões à quente como forma de compensar a reduzida pressão de vapor da água, em comparação aos solventes orgânicos normalmente empregados, e assim otimizar o processo de secagem garantindo índices de produtividade elevados.

A correlação entre os dados de comportamento reológico e os valores de potencial zeta (ζ) indica uma forte dependência entre as características de fluxo e a densidade líquida de cargas presente ao redor das partículas. Tal comportamento evidencia o fato de preponderância da contribuição decorrente do efeito de repulsão eletrostática. Em se tratando de um oligômero (número aproximado de meros igual a 40) e considerando-se as possíveis configurações adotadas pelas cadeias, assume-se que a contribuição oriunda da interação física entre as camadas poliméricas de revestimento (espessura reduzida) seja insuficiente por si só para garantir a estabilidade do sistema.

Anexo I

A mobilidade eletroforética (μ_D) das partículas pode ser calculada a partir do sinal acústico gerado (ESA) através da seguinte equação:

$$\mu_D = \frac{ESA}{\phi \cdot \Delta\rho \cdot c} \quad (18)$$

onde ϕ representa a fração volumétrica de sólidos, $\Delta\rho$ a diferença de densidade existente entre o meio líquido e o material particulado e c a velocidade de propagação do som no meio líquido.

O potencial zeta (ζ) estabelecido pode ser calculado a partir da mobilidade eletroforética (μ_D) através da seguinte equação:

$$\zeta = \frac{\mu_D \cdot \eta}{\varepsilon} \cdot G(\alpha)^{-1} \quad (19)$$

onde η representa a viscosidade do meio líquido, ε a permissividade dielétrica do meio e $G(\alpha)^{-1}$ o fator inercial das partículas.

O fator inercial $G(\alpha)^{-1}$ pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$G(\alpha)^{-1} = \sqrt{\left[1 + \frac{2 \cdot A^3 \cdot B}{D}\right]^2 + \left[\frac{2 \cdot A^2 \cdot B \cdot (1 + A)}{D}\right]^2} \quad (20)$$

Os termos A , B e D genericamente ilustrados na equação acima podem ser descritos matematicamente da seguinte maneira:

$$A = \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot f \cdot a^2 \cdot \rho}{\eta}} \quad (21)$$

$$B = \left(3 + 2 \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho}\right) \quad (22)$$

$$D = 9 \cdot (2 \cdot A^2 + 2 \cdot A + 1) \quad (23)$$

onde f representa a frequência de alternância do campo elétrico, a o raio das partículas e ρ a densidade absoluta do material particulado.

Dentre as principais limitações envolvidas no modelo matemático proposto merecem destaque^[32]:

- (i) *consideração de que as partículas apresentem geometria esférica.*
- (ii) *consideração de que a espessura da dupla camada estabelecida seja desprezível quando comparada à magnitude do raio das partículas.*
- (iii) *consideração de que a distribuição de tamanhos de partículas se apresente estreita o suficiente ao ponto dos extremos (máximo e mínimo) não excederem uma diferença superior a 10% quando comparada ao valor médio da distribuição (monodispersa).*

Além das limitações acima mencionadas, merece destaque a particularidade de o modelo assumir um valor constante para o raio das partículas (a). Tal condição talvez não represente satisfatoriamente situações práticas particulares do mecanismo de estabilização eletro-estérico. A dependência das diversas variáveis presentes no modelo matemático proposto para com a temperatura está compilada na Tabela 9. Os valores apresentados foram extraídos da ref. [33].

Tabela 9: Efeito da temperatura sobre a densidade (ρ), viscosidade (η), constante dielétrica (ϵ) e velocidade de propagação do som (c) para o solvente. Valores de pK_w (escala de molalidade) para diferentes temperaturas.

T (°C)	ρ [g/cm ³]	η [cP]	ϵ	c [m/s]	pK_w
20	0,99823	0,997	80,11	1499,12	14,162
22	0,99777	0,953	79,38	1494,32	14,094
24	0,99729	0,912	78,66	1489,52	14,028
25	0,99703	0,891	78,30	1487,12	13,996
26	0,99677	0,872	77,95	1484,72	13,964
28	0,99622	0,834	77,24	1479,92	13,900
30	0,99564	0,798	76,54	1475,12	13,837
32	0,99502	0,764	75,85	1470,32	13,776
34	0,99437	0,733	75,16	1465,52	13,716
35	0,99404	0,718	74,82	1463,12	13,686
36	0,99369	0,703	74,48	1460,72	13,656
38	0,99298	0,675	73,81	1455,92	13,598
40	0,99223	0,649	73,14	1451,12	13,542
42	0,99145	0,626	72,48	1446,32	13,486
44	0,99064	0,604	71,83	1441,52	13,431
45	0,99023	0,594	71,50	1439,12	13,404
46	0,98980	0,584	71,18	1436,72	13,378
48	0,98892	0,566	70,54	1431,92	13,325
50	0,98802	0,551	69,91	1427,12	13,274

Lista de Referências

- [1] GUTIÉRREZ, C. A.; MORENO, R.. Influence of the slip preparation and casting conditions on aqueous tape casting of Al_2O_3 . *Materials Research Bulletin*, v.36, n.11, p.2059-2072, 2001.
- [2] DOREAU, F.; TARI, G.; GUEDES, M.; CHARTIER, T.; PAGNOUX, C.; FERREIRA, J. M. F.. Mechanical and lamination properties of alumina green tapes obtained by aqueous tape-casting. *Journal of the European Ceramic Society*, v.19, n.16, p.2867-2873, 1999.
- [3] KRISTOFFERSON, A.; CARLSTRÖM, E.. Tape casting of alumina in water with na acrylic latex binder. *Journal of the European Ceramic Society*, v.17, n.2-3, p.289-297, 1997.
- [4] HOTZA, D.; GREIL, P.. Aqueous tape casting of ceramic powders. *Materials Science and Engineering: A*, v.202, n.1-2, p.206-217, 1995.
- [5] DAVIES, J.; BINNER, J. G. P.. The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, v.20, p.1539-1553, 2000.
- [6] CESARANO III, J.; AKSAY, I. A.. Processing of highly concentrated aqueous α -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*, v.71, n.12, p.1062-1067, 1988.
- [7] CESARANO III, J.; AKSAY, I. A.; BLEIER, A.. Stability of Aqueous α - Al_2O_3 Suspensions with Poly(metahcrylic acid) Polyelectrolyte. *Journal of the American Ceramic Society*, v.71, n.4, p.250-255, 1988.
- [8] G. N. HOWATT. "Method of Producing High-Dielectric High-Insulation Ceramic Plates". U.S. Patent 2,582,993.
- [9] H. HELLEBRAND, *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment – Processing of Ceramics Part I*, Volume 17A, pp. 189-267.
- [10] MISTLER, R. E.; TWINAME, E. R.. **Tape Casting – Theory and Practice**. Ohio, Westerville, The American Ceramic Society, USA, 2000. 260p.
- [11] HOTZA, D.; GREIL, P.. Review: Aqueous Tape-casting of Ceramic Powders. *Materials Science and Engineering*, v.202, n.2, p.206-217, 1995.
- [12] YUPING, Z.; DONGLIANG, J.; GREIL, P.. Tape casting of aqueous Al_2O_3 slurries. *Journal of the European Ceramic Society*, v.20, p.1691-1697, 2000.
- [13] CALLISTER, W. D.. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. New York: Wiley, 2000. 871p.
- [14] PADILHA, A. F.. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997. 349p.

- [15] OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C.; **Dispersão e empacotamento de partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico**, 1ª edição. São Paulo: Fazenda Arte Editorial, 2000, 186p.
- [16] ATKINS, P. W.. **Physical Chemistry**, 2nd edition. Oxford: Oxford University Press, 1982, 1095p.
- [17] PUGH, R. J.; BERGSTRÖM, L.. **Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing**, 1st edition. New York: Marcel Dekker, 1994. 351p.
- [18] DENARO, A. R.. **Fundamentos de eletroquímica**. São Paulo: Edgard Blücher / EDUSP, 1974. 160p.
- [19] HIEMENZ, P. C.. **Principles of colloid and surface chemistry**, 2nd edition. New York: Marcel Dekker, 1986. 815p.
- [20] MAO, M.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J.; SMART, R. ST. C.; SOBIERAJ, S. Electrochemistry of the zircon-water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.85, p.37-49, 1994.
- [21] HOUCHIN, M. R.; WARREN, L. J.. Surface Titrations and Electrokinetic Measurements on Stannic Oxide Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.100, n.1, p.278-286, 1984.
- [22] HUNTER, R. J.. **Foundations colloid science**, vol. 1, New York: Oxford Science Publications, 1994.
- [23] ADAMSON, A. W.; GAST, A. P.. **Physical Chemistry of Surfaces**, 6th edition, New York: John Wiley & Sons, 1997. 755p.
- [24] ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F.. Artigo Revisão: Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas Parte II: Mecanismos de Estabilidade Eletrostática e Estérica. *Cerâmica*, v.43, n.280, p.77-83, 1997.
- [25] ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F.. Artigo Revisão: Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas Parte III: Mecanismo de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina. *Cerâmica*, v.43, n.281-282, p.113-119, 1997.
- [26] HUNTER, R. J.. **Introduction to modern colloid science**, vol. 1, New York: Oxford Science Publications, 1994.
- [27] HIDBER, P.; GRAULE, T.; GAUCKLER, L.. Citric Acid – A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, v.79, n.7, p.1857-1867, 1996.
- [28] REED, J. S.. **Principles of Ceramics Processing**, 2^a edição, New York: Wiley-Interscience Publication, 1995, 653p.

-
- [29] ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F.. Artigo Revisão: Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas Parte I: Fundamentos. *Cerâmica*, v.43, n.279, p.5-10, 1997.
- [30] <http://www.alumina.alcoa.com/products/>. Disponibilidade de documento com extensão .pdf para realização de download.
- [31] <http://www.rtvanderbilt.com/cgi-bin/db2www/prodinfo.mac/main>. Disponibilidade de documento com extensão .pdf para realização de download.
- [32] **Matec Applied Sciences ESA-8000 System Operating Manual – Appendix I – Theory of Operation.**
- [33] DEAN, J. A.. **Lange's Handbook of Chemistry**, 14th edition, New York: McGraw-Hill Inc. Publisher, 1992.
- [34] BATES, R. G.. **Determination of pH – Theory and Practice**, New York: John Wiley & Sons, 1964.
- [35] CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D.. The influence of the Chitosan adsorption on the stability of SnO₂ suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, v.23, p.897-903, 2003.
- [36] SPOSITO, G.. On the Use of the Langmuir Equation in the Interpretation of “Adsorption” Phenomena: II. The “Two-Surface” Langmuir Equation. *Journal of the American Soil Science Society*, v.46, p.1147-1152, 1982.
- [37] VEITH, J. A.; SPOSITO, G.. On the Use of the Langmuir Equation in the Interpretation of “Adsorption” Phenomena. *Journal of the American Soil Science Society*, v.41, p.697-702, 1977.
- [38] SPOSITO, G.. Derivation of the Langmuir Equation for Ion Exchange Reactions in Soils. *Journal of the American Soil Science Society*, v.43, p.197-198, 1979.
- [39] HARTER, R. D.; BAKER, D. E.. Applications and Misapplications of the Langmuir Equation to Soil Adsorption Phenomena. *Journal of the American Soil Science Society*, v.41, p.1077-1080, 1977.
- [40] JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. United Kingdom: Longman Group, 1989. 698 p.
- [41] ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JOHGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LABEL, N. A.; STEVES, C. L.. **Organic Chemistry**, Worth Publisher Inc, 1976 (tradução para a Língua Portuguesa por Alencastro, R. B.; Peixoto, J. S.; Pinho, L. R. N., 2^a edição, Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro, 1978).
- [42] **Brookfield DV-II+ Programmable Viscometer - Operating Instructions Manual N° M/97-164.**
- [43] Brookfiel Engineering Laboratories - **More Solutions to Sticky Problems – A guide to getting more from your Brookfield viscometer.**

-
- [44] NIKUMBH, A. K.. Influence of pH on rheological properties of Al₂O₃ slips. *Journal of Materials Science*, v.25, p.15-21, 1990.
- [45] HIRATA, Y.. Interaction between α -alumina surface and polyacrylic acid. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v.100, n.1, p.7-12, 1992.
- [46] HIRATA, Y.; NISHIMOTO, A.; ISHIHARA, Y.. Effects of addition of polyacrylic ammonium on colloidal processing of α -alumina. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v.100, p.972-978, 1992.
- [47] HASHIBA, M.. The zeta potential measurement for concentrated aqueous suspension by improved electrophoretic mobility mass transport apparatus: application to Al₂O₃, ZrO₂ and SiC suspensions. *Journal of Materials Science*, v.23, p.2893-2896, 1988.
- [48] LIPATOV, Y.; TODOSIYCHUK, T.; CHORNAYA, V.. Temperature Dependence of Adsorption of polymer Mixtures from solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.232, p.364-369, 2000.